

Technische Universität Ilmenau

Fakultät für Maschinenbau

Institut für Werkstofftechnik

Fachgebiet Elektrochemie und Galvanotechnik



## **Diplomarbeit**

### **Untersuchungen des Einflusses eines Magnetfeldes auf elektrochemische Reaktionen an rotierenden Elektroden**

Vorgelegt von:	Sascha Höland
Geboren am:	30. April 1985 in Neuhaus
Matrikelnummer:	38160
Studiengang:	Werkstoffwissenschaft
Studienrichtung:	Werkstofftechnik

Verantwortlicher Professor: apl. Prof. Dr.-Ing. habil. Christine Jakob

Betreuender Wiss. Mitarbeiter : Dr. rer. nat. Udo Schmidt



## **Erklärung**

„Ich versichere, die vorliegende Diplomarbeit selbständig verfasst und dabei keine anderen als die angegebenen Quellen verwendet zu haben. Die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche gekennzeichnet.“

Ilmenau, 22. Januar 2010

Sascha Höland

## **Danksagung**

Hiermit möchte ich mich bei apl. Prof. Dr.-Ing. habil. Christine Jakob als verantwortliche Professorin und meinem Betreuer Dr. rer. nat. Udo Schmidt für die fachliche Betreuung und Unterstützung bei der Anfertigung dieser Arbeit bedanken. Des Weiteren möchte ich mich bei Frau Anneliese Täglic, Frau Karin Keller und Herrn Matthias Fritz für die Unterstützung bei den labortechnischen Untersuchungen bedanken. Außerdem gilt mein Dank Dipl.-Ing Michael Tümmeler und Dipl.-Ing Denny Schmidt für die röntgenographischen Untersuchung der Nickelproben, den Mitarbeitern der Werkstatt für die Hilfe bei der Anfertigung der Zellen. Herrn Eckhardt Rothe danke ich für die Einweisung in das Magnetsystem und Dipl.-Ing Markus Wilke für die Untersuchungen der Proben mittels Glimmentladungsspektroskopie.

Zum Abschluss bedanke ich mich noch einmal recht herzlich bei meiner Familie, Kommilitonen und allen anderen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

## INHALTSVERZEICHNIS

<b>1</b>	<b>Einleitung und Ziele .....</b>	<b>7</b>
<b>2</b>	<b>Theoretische Grundlagen.....</b>	<b>9</b>
<b>2.1</b>	<b>Elektrochemische Grundlagen .....</b>	<b>9</b>
2.1.1	Elektrodenpotential.....	9
2.1.2	Elektroden, Elektrolyt.....	10
2.1.3	Elektrodenreaktion.....	11
2.1.4	Stofftransport .....	12
2.1.5	Überspannung.....	14
<b>2.2</b>	<b>Grundlagen des Stofftransportes durch konvektive Diffusion .....</b>	<b>16</b>
2.2.1	Diffusionsgrenzstromdichte.....	19
2.2.2	Stoffübergangszahl $k_1$ .....	20
<b>2.3</b>	<b>Grundlagen des Magnetohydrodynamischen Effektes .....</b>	<b>22</b>
2.3.1	Lorentzkraft .....	22
2.3.2	Konzentrationsgradientenkraft $F_p$ .....	25
2.3.3	Vergleich der Kraftwirkungen mit Ergebnissen aus dem Fachgebiet .....	28
2.3.4	Vergleich des MHD-Effektes mit der rotierenden Scheibenelektrode.....	29
2.3.5	Phänomenologische Effekte .....	32
2.3.6	Einfluss des Magnetfeldes auf die Kupferabscheidung.....	34
<b>2.4</b>	<b>Grundlagen der Dispersionsabscheidung.....</b>	<b>38</b>
2.4.1	Elektrochemische Abscheidung von Verbundmaterialien .....	38
2.4.2	Elektrische Doppelschicht an Metallen und an Partikeln.....	39
2.4.3	Zeta-Potential.....	41
2.4.4	Stabilität der Dispersion .....	42
2.4.5	Modell zur Dispersionsabscheidung.....	43
<b>2.5</b>	<b>Grundlagen der Nickelabscheidung .....</b>	<b>44</b>
2.5.1	Abscheidung von Nickelschichten mit $Al_2O_3$ und SiC Partikeln.....	46
2.5.2	Einfluss des Magnetfeldes auf die Nickelabscheidung .....	46
<b>3</b>	<b>Versuchsdurchführung.....</b>	<b>48</b>
<b>3.1</b>	<b>Aufbau des Magnetsystems .....</b>	<b>48</b>
<b>3.2</b>	<b>Aufbau des Rotationsantriebes zur Anwendung im Hochfeldmagneten .....</b>	<b>49</b>
<b>3.3</b>	<b>Zellen zur Bestimmung der Hydrodynamik .....</b>	<b>51</b>
3.3.1	Zellen zur Bestimmung des Volumeneinflusses der Hydrodynamik .....	52
3.3.2	Zellen zur Bestimmung des Geometrieinflusses der Hydrodynamik .....	53

3.3.3	Zelle zur Herstellung der Nickel- und Nickeldispersionsschichten .....	54
<b>3.4</b>	<b>Redoxelektrolyt.....</b>	<b>55</b>
<b>3.5</b>	<b>Nickel und Nickeldispersionselektrolyt .....</b>	<b>56</b>
<b>3.6</b>	<b>Aufnahme der Stromdichte – Potential – Kurven.....</b>	<b>58</b>
<b>3.7</b>	<b>Schichtanalyse.....</b>	<b>59</b>
3.7.1	Glimmentladungsspektroskopie .....	59
3.7.2	Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA).....	60
3.7.3	Röntgenbeugungsdiagramme XRD.....	61
<b>4</b>	<b><i>Darstellung und Diskussion der Ergebnisse</i>.....</b>	<b>64</b>
<b>4.1</b>	<b>Faktoren die den Magnetohydrodynamischen Effekt beeinflussen.....</b>	<b>64</b>
4.1.1	Einfluss der Zellgeometrie und des Elektrolytvolumens auf den..... MHD-Effekt .....	66
4.1.2	Einfluss der Geometrie der elektrochemischen Zelle auf den MHD-Effekt ...	68
4.1.3	Untersuchung des Einflusses der Magnetfeldstellung.....	69
4.1.4	Untersuchungen zur Überlagerung des Einflusses von MHD und RDE.....	72
4.1.5	Vergleich der $k_f$ -Werte zwischen Rühren und Magnetfeld .....	76
<b>4.2</b>	<b>Untersuchung der Nickel- und Nickeldispersionsschichten .....</b>	<b>79</b>
4.2.1	Untersuchung der Nickelschichten.....	80
4.2.2	Untersuchung der Nickeldispersionsschichten.....	90
<b>5</b>	<b><i>Zusammenfassung und Ausblick</i>.....</b>	<b>95</b>
	<b><i>Formelzeichen</i> .....</b>	<b>VII</b>
	<b><i>QUELLENVERZEICHNIS</i> .....</b>	<b>VIII</b>
	<b><i>Anhang</i>.....</b>	<b>XI</b>

## 1 Einleitung und Ziele

Das Ziel der Elektrochemie und Galvanotechnik besteht darin, dekorative oder funktionelle Schichten möglichst schnell und mit sehr guter Qualität abzuscheiden. Damit dies gelingt, müssen verschiedene Parameter berücksichtigt werden. Die wichtigsten Einflussgrößen sind hierbei die Temperatur, die Konzentration, die im Elektrolyten vorhandene Hydrodynamik und die daraus resultierende Stromdichte. Hierbei variiert die Temperatur und die Konzentration zwischen den verschiedenen Elektrolyten, damit die optimalen Arbeitsbedingungen gewährleistet werden. Der Betrag dieser Größen wird von den unterschiedlichen Elektrolytherstellern vorgegeben. Die Hydrodynamik hingegen wird von verschiedenen Konvektionsarten bestimmt. Der natürlichen Konvektion, verursacht durch Dichte- oder Temperaturgradienten, der beeinflussten Konvektion, herbeigeführt durch Gasentwicklung im Elektrolyten und der erzwungenen Konvektion. Die erzwungene Konvektion wird durch eine starke Relativbewegung zwischen Elektrode und Elektrolyt bewirkt. Diese Relativbewegung kann durch Katodenbewegung, Einblasen von Luft oder Ultraschall erfolgen. Seit einiger Zeit wird eine weitere Möglichkeit zur Erzeugung einer Elektrolytbewegung untersucht. Das ist die Wirkung eines starken Magnetfeldes auf den Elektrolyten und dem daraus resultierenden Magneto-hydrodynamischen Effekt. Das erste Mal wurde dieser Effekt 1973 von Fahidy [1] in der Literatur erwähnt. Der Ursprung dieser Wirkung besteht hauptsächlich in der Lorentzkraft, die auf die im Elektrolyten vorhandenen Ionen wirkt. Dabei ist die Stärke der Kraftwirkung von der Stellung des Magnetfeldes zum elektrischen Feld abhängig. Das Magnetfeld hat nicht nur Einfluss auf die Hydrodynamik, sondern auch auf die Morphologie der Oberfläche, z.B. von Nickel und Nickeldispersionsschichten [28]. Die Geschwindigkeit einer galvanischen Abscheidung ist von der Stärke der Konvektion abhängig, da bei höherer Hydrodynamik mit größeren Stromdichten gearbeitet werden kann. Für den Fall, dass die elektrochemische Reaktion selbst schnell genug abläuft, bestimmt nur der Stofftransport die Geschwindigkeit der Metallabscheidung. Es ist wichtig, dass an jeder zu beschichteten Stelle eine Konvektion erzeugt wird, damit ein ständiger Antransport der abzuscheidenden Ionen stattfindet. Um den optimalen Stromdichtebereich zu ermitteln, in dem schnelle und

qualitativ hochwertige Schichten abgeschieden werden, nimmt man Stromdichte-Potential-Kurven auf. Diese Kurven geben Auskunft darüber, wann der Grenzstrombereich erreicht wird und man pulverförmige Schichten erhält. Des Weiteren kann man aus den Grenzströmen die dazugehörige Grenzstromdichte und die Stoffübergangszahlen  $k_l$  berechnen.  $k_l$  ist ein Maß für die während der Abscheidung im Elektrolyten vorhandene Hydrodynamik. Diese Untersuchungen finden i.d.R. an rotierenden Scheibenelektroden statt, da hier konstante Strömungsverhältnisse herrschen und reproduzierbare Werte entstehen.

Ziel dieser Arbeit soll der Aufbau von rotierenden Elektroden sein, die für Untersuchungen im Magnetfeld und die zur Überlagerung der von Magnetfeld und Rotation beeinflussten Hydrodynamik geeignet sind. Dazu sollen Scheibenelektroden in Kombination mit Redoxelektrolyten eingesetzt werden. Ein weiterer Arbeitspunkt ist die Klärung des Magnetfeldeinflusses auf die Nickelabscheidung. Die zu untersuchenden Parameter sind neben der Magnetfeldstärke und ihrer Stellung zum elektrischen Feld die Stromdichte, die Zusammensetzung der Elektrolyte, der Einsatz von organischen Zusätzen, sowie die Abscheidung mit Partikeln im Größenbereich von ca. 500 nm. Die Schichten werden umfassend mittels Röntgendiffraktometrie, Elektronenmikroskopie, Querschliff und GDOES charakterisiert.



## 2 Theoretische Grundlagen

### 2.1 Elektrochemische Grundlagen

#### 2.1.1 Elektrodenpotential

Wenn man ein Metall in eine Lösung seiner Metallionen taucht, findet an der Phasengrenze eine Austauschreaktion statt, welche abhängig vom chemischen Potential der einzelnen sich berührenden Phasen ist.

Diese Austauschreaktion findet solange statt, bis sich ein chemisches Gleichgewicht einstellt, also bis das Gleichgewichtspotential erreicht ist. Die Geschwindigkeit der Einstellung des Gleichgewichtszustandes ist abhängig von der Austauschstromdichte der betrachteten Elektrodenreaktion. Das Potential einer solchen Elektrode kann nicht direkt gemessen werden, sondern nur gegen eine Bezugselektrode. Die Bezugselektrode ist in der Regel die Standardwasserstoffelektrode, deren Elektrodenpotential per Definition „Null“ gesetzt wurde. Man misst also nicht das Potential einer einzelnen Elektrode, sondern immer eine Potentialdifferenz zwischen einer Elektrode gegenüber einer Bezugselektrode unter Standardbedingungen. Hieraus erhält man das Standardelektrodenpotential der einzelnen Redoxpaare, welche in der elektrochemischen Spannungsreihe aufgelistet sind.

Das Potential einer Elektrode ist abhängig von der Aktivität der an der Elektrodenreaktion beteiligten Ionen. Die Aktivität  $a_i$  beschreibt die „wirksame“ Konzentration  $c_i$ , wobei der Aktivitätskoeffizient  $f_i$  die Abweichung vom idealen Verhalten ( $a_i=c_i$ ) wiedergibt.

$$a_i = f_i \cdot c_i \quad (1)$$

Den Zusammenhang zwischen Elektrodenpotential und der Aktivität einer Metallionenelektrode beschreibt die Nernstsche Gleichung [2]:

$$\varepsilon_o = \varepsilon^o + \frac{RT}{zF} \ln a_i \quad (2)$$

$\varepsilon_o$ -Elektrodenpotential	$T$ -Temperatur
$\varepsilon^o$ -Standardelektrodenpotential	$R$ -universelle Gaskonstante
$F$ - Faraday-Konstante	$z$ -Anzahl der übertragenen Elektronen

### 2.1.2 Elektroden, Elektrolyt

Eine **Elektrode** ist ein Elektronenleiter, der im Zusammenspiel mit einer Gegenelektrode mit einem zwischen beiden Elektroden befindlichen Elektrolyten in Wechselwirkung steht. In der Elektrochemie werden die Elektroden je nach Art der Ladungsträger differenziert, die bei der Reaktion durch die Phasengrenze eine Rolle spielen.

- a.) Metallionen-Elektrode
  - heterogene Elektrodenreaktion
  - durchtretende Ladungsträger sind Elektronen und Ionen
  
- b.) Redoxelektrode (inerte Elektrode)
  - homogene Elektrodenreaktion
  - beide Reaktionspartner in Lösung
  - durchtretende Ladungsträger sind nur Elektronen

**Elektrolyte** sind Stoffe in dem der Stromtransport durch Ionen erfolgt.

Ein elektrisches Feld ist zu erzeugen, in dem man in den Elektrolyten zwei Elektroden eintaucht und diese an eine Gleichspannungsquelle anschließt. Diese erzeugt die im vorigen Kapitel behandelte Potentialdifferenz und hat einen Stromfluss zur Folge. Setzt man die in einer Elektrolytlösung befindlichen Ionen dem Einfluss eines elektrischen Feldes aus, so wirkt auf die Ionen eine Kraft, welche je nach Ladung der Ionen zu einer Bewegung in gleicher oder entgegengesetzter Richtung zum elektrischen Feld führt (Migration).

Da hier als Beispiel eine Metallionen-Elektrode verwendet wird, ist der Ladungstransport mit einem Stoffumsatz verbunden, welcher durch das Faradaysche Gesetz beschrieben wird:

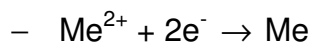
$$\frac{m}{M} = \frac{I \cdot t}{z \cdot F} \quad (3)$$

Dies besagt, dass die umgesetzte Stoffmenge proportional zur Ladungsmenge ist, die während der Elektrolyse durch den Elektrolyten transportiert wird [4].

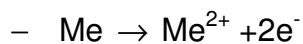
### 2.1.3 Elektrodenreaktion

Je nachdem welche Elektrode betrachtet wird, findet zwischen Elektrode und Elektrolyt eine Reduktion bzw. Oxidation statt. Bei unserer betrachteten Metallionen-Elektrode entspricht das einer Metallauflösung bzw. Metallabscheidung. Also werden bei einer Reduktion Elektronen von der Elektrode aufgenommen und bei der Oxidation Elektronen abgegeben.

a.) Reduktion



b.) Oxidation



Da die im Elektrolyt befindlichen Kationen von einer Hydrathülle umgeben sind, erfolgt die Entladung über mehrere Teilschritte. Wenn sich nun das Kation der Katode durch Konvektion und Diffusion nähert, gelangt es an die Helmholtzsche Doppelschicht [2].

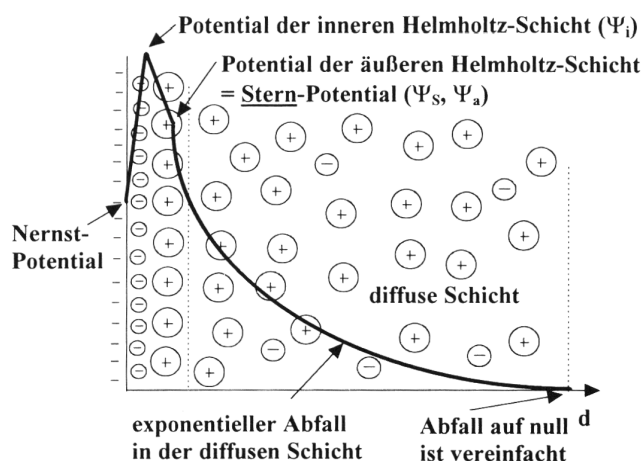


Abb. 1: Elektrolytische Doppelschicht [7]

Diese Doppelschicht, wie in Abbildung 1 dargestellt, wird wiederum in 2 Schichten aufgeteilt: Zum einen die sich direkt an der Elektrodenoberfläche befindliche starre Helmholtzschicht und zum anderen die mit zunehmenden Abstand von der Oberfläche gebildete diffuse Doppelschicht, die aufgrund der Wärmebewegung der Moleküle wesentlich aufgelockerter ist. Die Metallionen müssen bei der Abscheidung durch die Phasengrenze durchtreten. Dieser als Durchtrittsreaktion bezeichneter Vorgang beschreibt den Übergang der elektrischen Ladungsträger über die Helmholtzsche Doppelschicht zur Elektrode. Diese Reaktion ist die charakteristische elektrochemische Reaktion. Es laufen noch mehrere Teilreaktionen ab, die eine Störung des Gleichgewichtes hervorrufen. An der Katode kann zusätzlich eine Wasserstoffmitabscheidung auftreten, vor allem bei Elementen mit einem negativen Redoxpotential. Das führt zu einer Verringerung der Stromausbeute, da der pH-Wert sowie die hydrodynamischen Bedingungen durch aufsteigende Wasserstoffbläschen beeinflusst werden. Weitere Möglichkeiten, welche die Abscheidung beeinflussen, bestehen in der Zugabe von Inhibitoren. Solche Stoffe ändern die Eigenschaft der entstehenden Schicht. Sie werden bei der Abscheidung an der Oberfläche adsorbiert und senken die Abscheidungsgeschwindigkeit bzw. beeinflussen die Überspannung [2].

Eine Doppelschicht findet man auch an elektrisch geladenen Partikeln, z.B. in einem Dispersionselektrolyten. Der Entstehungsmechanismus der elektrolytischen Doppelschicht wird im Kapitel Dispersionsabscheidung genauer erläutert.

#### **2.1.4 Stofftransport**

Grundvoraussetzung für das Ablaufen elektrochemischer Reaktionen ist der Transport der an den Reaktionen beteiligten Stoffe zur Elektrode. Dies umfasst die Reaktionsteilnehmer, die an die Doppelschicht der Elektrode herangebracht bzw. von ihr weggeführt werden.

Solch ein Stofftransport kann durch Konvektion, Diffusion, Migration und bei Dispersionselektrolyten durch Gravitation bzw. durch Dichteunterschiede an den Elektroden ausgelöst werden.

### a.) Konvektion

Bei der Konvektion sind drei wichtige Konvektionsarten zu beachten:

- Natürliche Konvektion (natural convection)
  - im ruhenden Elektrolyten aus Temperatur-, Druck- und Dichteunterschieden resultierend
- Beeinflusste Konvektion
  - im ruhenden Elektrolyten durch Gasblasenentwicklung herrührend
- Erzwungene Konvektion (forced convection)
  - starke Relativbewegung zwischen Elektrode und Elektrolyt
  - verursacht durch Katodenbewegung, Lufteinblasen, Ultraschall oder Anströmung

Besonders die letzten beiden Konvektionsarten führen zu einer beachtlichen Steigerung der Arbeitsstromdichte der galvanischen Metallabscheidung [5].

### b.) Diffusion

Die Diffusion findet immer dann statt, wenn ein Gradient der Konzentration eines Stoffes  $X_i$  vorliegt. Die Anzahl der Mole einer Substanz  $dn_i$ , die durch einen definierten Querschnitt  $A$  in einer bestimmten Zeit  $dt$  hindurch diffundieren, beschreibt das

1. Ficksche Diffusionsgesetz [5]:

$$\frac{1}{A} \cdot \frac{dn_i}{dt} = -D_i \cdot \frac{dc}{dx} \quad (4)$$

Wenn  $X_i$  ein Ladungsträger mit der Ladungszahl  $z_i$  ist, so entspricht die Diffusionsgeschwindigkeit einer Stromdichte entsprechend Gl. (5):

$$j_i = z_i \cdot F \cdot \frac{1}{A} \cdot \frac{dn_i}{dt} = -z_i \cdot F \cdot D_i \cdot \frac{dc}{dx} \quad (5)$$

### c.) Migration

Unter Migration versteht man die Bewegung von Ionen unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes. Nach dem Anlegen des elektrischen Feldes kommt es zur Beschleunigung der im Elektrolyt enthaltenen Ionen. Je nach Ionenladung bewegen sich diese entweder zur Anode oder zur Katode. Nach einer ersten Beschleunigungsphase stellt sich durch das Wirken der inneren Reibung des Elektrolyten eine konstante Geschwindigkeit ein.

Bei der galvanischen Abscheidung spielt die Migration eine untergeordnete Rolle, da meist mit einem großen Überschuss an Leitelektrolyten gearbeitet wird, der an den zu untersuchenden Reaktionen nicht beteiligt ist und zur Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit dient [2].

### d.) Gravitation

Dieser Transportmechanismus spielt eine Rolle bei Dichteunterschieden an Elektroden und wenn aus einem Dispersionselektrolyten abgeschieden wird. Vor allem ist die Gravitation zu berücksichtigen, wenn es sich um große Partikel handelt bzw. um Partikel, deren Dichte viel höher ist, als die Dichte des Elektrolyten. Um die Sedimentation oder Agglomeration zu verhindern werden Dispersionselektrolyte stabilisiert. Der genaue Mechanismus ist dem Abschnitt 2.4.4 zu entnehmen.

Im Gegensatz dazu kann man bei Partikeln mit starker Sedimentationsneigung die Gravitation nutzen. Hierbei werden die Elektroden so angeordnet, dass die Schwerkraft die Partikel auf die Oberfläche transportiert und für höhere Einbauraten sorgt [6, 7, 8].

## 2.1.5 Überspannung

Die Abweichung des Elektrodenpotentials  $\varepsilon$  bei Stromfluss vom Gleichgewichtspotential  $\varepsilon_o$  wird als Überspannung  $\eta$  bezeichnet (Gl. 6).

$$\eta = \varepsilon - \varepsilon_o \quad (6)$$

Wie im vorigen Kapitel beschrieben, setzt sich eine Elektrodenreaktion aus verschiedenen Teilreaktionen zusammen. Diese Reaktionen werden auf unterschiedliche

Weise gehemmt und damit existieren unterschiedliche Arten von Überspannungen:

Durchtrittsüberspannung  $\eta_D$

- beim Durchtritt der Ladungsträger durch die Doppelschicht ist eine Energieschwelle zu überwinden, um den Durchtritt zu ermöglichen
- je stärker der Durchtrittsvorgang gehemmt ist, umso stärker die Überspannung
- die Durchtritts-Strom-Spannungs-Beziehung wird durch die Butler-Volmer-Gleichung beschrieben:

$$j_D = j_0 \cdot \left\{ \exp \left[ \frac{\alpha \cdot z \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta_D \right] - \exp \left[ - \frac{(1 - \alpha) \cdot z \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta_D \right] \right\} \quad (7)$$

a.) Diffusionsüberspannung  $\eta_d$

- ist die Hemmung des An- und Abtransportes des an der Durchtrittsreaktion beteiligten, im Elektrolyten gelösten Stoffes
- aus der Verknüpfung von Ausgangskonzentration  $c_0$  und Konzentration auf der Oberfläche  $c^s$  erhält man nach Stromfluss und Anwendung der Nernstschen Gleichung die folgende Beziehung für  $\eta_d$

$$\eta_d = \frac{RT}{zF} \ln \frac{c^s}{c^0} \quad (8)$$

b.) Reaktionsüberspannung  $\eta_R$

- wird durch Hemmung der Nachlieferung oder der Umsetzung von an der Durchtrittsreaktion beteiligten Substanzen durch vor oder nachgelagerte chemischen Reaktionen verursacht

c.) Kristallisationsüberspannung  $\eta_K$ 

- wird durch die Hemmung der Einordnung oder des Austritts von Atomen in beziehungsweise aus dem Kristallgitter unter Annahme von Adatomen als Zwischenprodukt des Kristallisationsprozesses definiert [9].

## **2.2 Grundlagen des Stofftransportes durch konvektive Diffusion**

Eine erzwungene Konvektion kann, wie schon im Kapitel Stofftransport beschrieben, durch Anströmung des Elektrolyten oder durch Elektrodenbewegung erfolgen. Im nachfolgenden Kapitel wird die Anströmung für parallel angeströmte Plattenelektroden und die Katodenbewegung bei der rotierenden Scheibenelektrode erläutert.

a.) Parallel angeströmte Plattenelektroden

Der Vorteil solcher Systeme besteht darin, dass bei starker Konvektion die Nernstsche Diffusionsschichtdicke klein und der Stofftransport schnell ist. Daher kann man, solange außerhalb des Grenzstromes gearbeitet wird, die Diffusionsüberspannung gegenüber der Durchtrittsüberspannung vernachlässigen. Es ist also möglich, Durchtritts-Strom-Spannungs-Kurven zu bestimmen, solange  $\delta_N$  in Abhängigkeit von Art und Stärke der Rührung bekannt ist.

Durch diesen Versuchsaufbau kann man eine parallel zur Katodenoberfläche laminare Strömung mit der Geschwindigkeit  $v_{\infty}$  erzeugen, die dadurch auch senkrecht zur Diffusionsrichtung verläuft. An der Wand der Kathodenoberfläche bildet sich aufgrund der Wandreibung eine dünne Grenzschicht aus, deren Geschwindigkeit den Wert  $v=0$  annimmt [4].



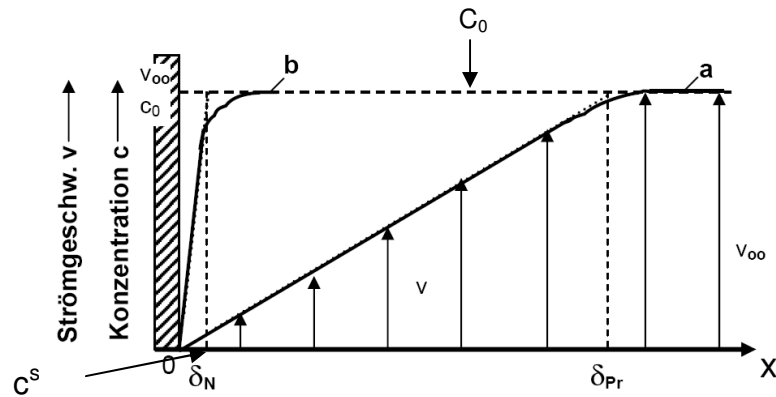


Abb. 2: Überlagerung von Konzentrations- und Strömungsprofil an Elektroden [4]

Diese Grenzschicht wird als Prandtl'sche Strömungsgrenzschicht  $\delta_{Pr}$  bezeichnet und wird durch die Tangente an Kurve (a) in Abb. 2 beschrieben. Mit steigender Konvektion, bewegt sich diese Schicht in Richtung des Elektrolytinneren und nimmt dabei relativ schnell stationäre Verhältnisse an.

Kurve (b) beschreibt das Konzentrationsprofil bei laminar angeströmten Plattenelektroden unter Grenzstrombedingungen.

Der Stofftransport durch Diffusion und Konvektion wird durch die Gl. (9) beschrieben.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - v_y(x) \cdot \frac{\partial c}{\partial y} \quad (9)$$

Dabei beschreibt der erste Term der rechten Seite die zeitliche Änderung der Konzentration infolge der Diffusion (2. Ficksches Diffusionsgesetz) und der zweite Term die zeitliche Änderung der Konzentration durch Konvektion.  $v$  stellt dabei die Geschwindigkeit parallel zur Elektrode dar [4].

#### b.) rotierende strombelastete Scheibenelektrode

Das Problem bei parallel angeströmten Plattenelektroden ist, dass die Diffusionsschichtdicke  $\delta_N$  keinen konstanten Wert über die gesamte Elektrodenfläche annimmt. Das ist bei der rotierenden Scheibenelektrode nicht der Fall. Hierbei wird der Elektrolyt bei Rotation der Scheibenelektrode längs der Achse angesaugt und an der Elektrodenfläche radial nach außen weggeschleudert. Will man den exakten Wert von  $\delta_N$  bestimmen, muss man die Differentialgleichung (9), nach Festlegung der

Randbedingungen und Rotationsgeschwindigkeit, integrieren und es ergibt sich Gl. (10):

$$\delta_N = 1,61 \cdot \omega^{-\frac{1}{2}} \cdot \nu^{\frac{1}{6}} \cdot D^{\frac{1}{3}} \quad (10)$$

Setzt man nun Gleichung (10) in Gleichung (13) ein, erhält man den Zusammenhang aus Grenzstromdichte  $j_{dgr}$  und der Drehzahl  $\omega$ , wobei  $F$  die Faraday-Konstante,  $\nu$  die kinematische Viskosität und  $D$  der Diffusionskoeffizient ist:

$$j_{dgr} = 0,62n \cdot F \cdot D^{\frac{2}{3}} \cdot \nu^{-\frac{1}{6}} \cdot \omega^{\frac{1}{2}} \cdot c^0 \quad (11)$$

Aus Gleichung (11) geht hervor, dass die Grenzstromdichte sich proportional zur Wurzel aus der Drehzahl verhält (vgl. Abb.3).

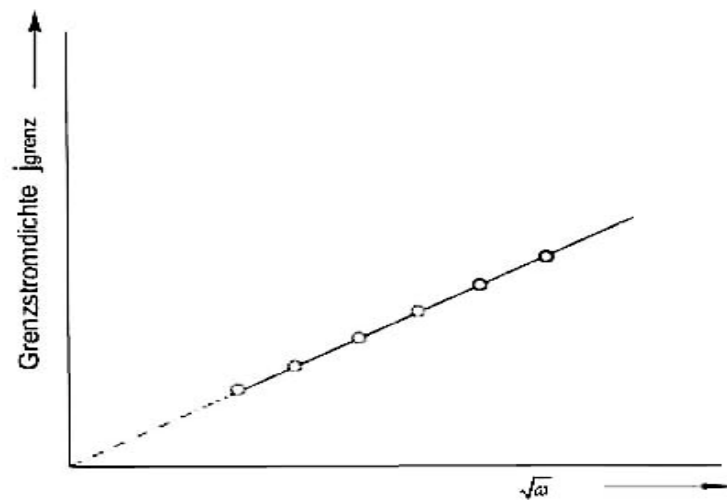


Abb. 3: Grenzströme an rotierender Scheibenelektrode [5]

Aus dem Anstieg der Geraden lässt sich zusätzlich der Diffusionskoeffizient bei bekannter Konzentration  $c_0$  berechnen oder die Konzentration des an der Reaktion beteiligten aktiven Stoffes bestimmen [4].

### 2.2.1 Diffusionsgrenzstromdichte

Hierbei wird der Ladungsdurchtritt vereinfacht allein mit einem Diffusionsvorgang gekoppelt. Betrachtet wird eine katodische Abscheidung eines elektrochemisch aktiven Stoffes mit der Ausgangskonzentration  $c_0$  aus einem ruhenden Elektrolyten mit Leitsalzüberschuss. Ohne Stromfluss gilt Kurve 1 in Abb. 4, da auch an der Oberfläche die Ausgangskonzentration  $c_0$  vorhanden ist. Beim Anlegen einer Gleichspannung und dem daraus resultierenden Stromfluss, sinkt die Konzentration an der Oberfläche der Elektrode von  $c_0$  auf den Wert  $c^s$  ab, durch Kurve 2 in Abb. 4 dargestellt. Es bildet sich eine Diffusionsschicht  $\delta_N$  heraus, die zeitlich nicht konstant ist und sich immer weiter in das Lösungsinnere ausbreitet (2a). Dabei sinkt der Konzentrationsgradient ab, entsprechend wird auch die Stromdichte bei konstantem Potential verkleinert.

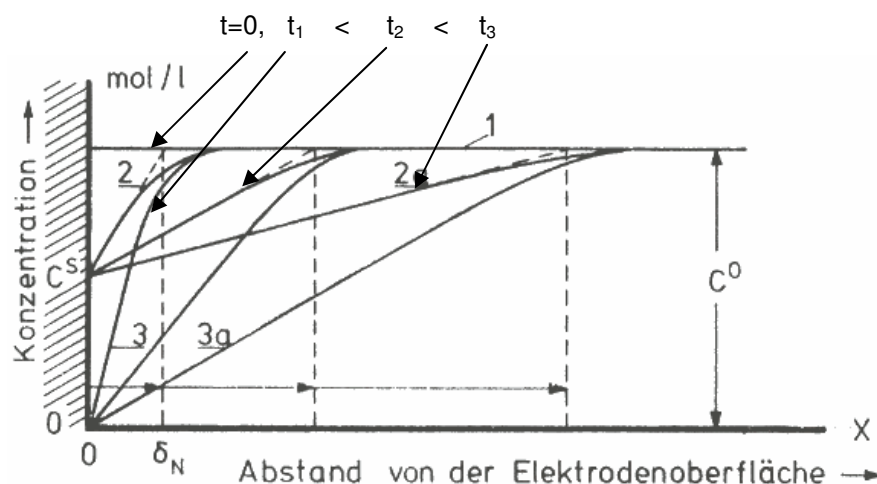


Abb. 4: Konzentrationsverlauf bei der Abscheidung eines elektrochemisch aktiven Stoffes bei ruhendem Elektrolyten [4]

Die Dicke der stationären Diffusionsschicht wird durch die hydrodynamischen Bedingungen vor der Elektrodenoberfläche bestimmt. Herrscht etwa vor der Oberfläche eine Strömung, kann  $\delta_N$  auf bis zu  $10^{-4}$  mm abgesenkt werden. Bei ruhendem Elektrolyten liegt die Schichtdicke bei 200  $\mu\text{m}$ .

Die Kurven 3 bzw. 3a zeigen die Konzentrationsverläufe nach dem Einschalten des Grenzstromes nach einigen Sekunden bzw. bis zu einer Minute.

Dies bedeutet, dass bei ausreichend hoher Überspannung die Oberflächenkonzentration den Grenzwert  $\lim c^s \rightarrow 0$  anstrebt. Daraus resultiert, dass

die Diffusionsgrenzstromdichte  $j_{dgr}$  erreicht ist. Sie berechnet sich aus dem 1. Fickschen Diffusionsgesetz und der elektrochemischen Stromdichte und ergibt Gl. (12).

$$j = zFD \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0} = zFD \frac{c_0 - c^s}{\delta_N} \quad (12)$$

$$j_{dgr} = zFD \frac{c_0}{\delta_N}, \text{ für } c^s = 0 \quad (13)$$

Aus der Gleichung (13) ist zu entnehmen, dass die Grenzstromdichte mit wachsender Elektrolytkonzentration  $c_0$  und sinkender Diffusionsschichtdicke  $\delta_N$  steigt. Der dazugehörige Überspannungsbereich wird als Grenzstrombereich bezeichnet. In diesem Bereich laufen die elektrochemischen Vorgänge schnell genug ab, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Diffusion ist [4].

### 2.2.2 Stoffübergangszahl $k_l$

Eine wichtige Größe für die Charakterisierung des hydrodynamisch beeinflussten Stofftransports ist die Stoffübergangszahl  $k_l$ , die nach Gl. (14) durch das Verhältnis des Diffusionskoeffizienten zur Diffusionsschichtdicke gekennzeichnet ist.

$$k_l = \frac{D}{\delta_N} \quad (14)$$

Die Verwendung der Stoffübergangszahl hat sich für vergleichende Betrachtungen bewährt (Voraussetzung:  $D$  im vergleichbaren Bereich), da sie den typischen Einfluss der hydrodynamischen Bedingungen widerspiegelt.

Die Größe von  $k_l$  entspricht der Geschwindigkeit, mit der sich die Ionen beim maximalen Konzentrationsgradienten und konstanter Temperatur durch die Nernstsche Diffusionsschicht bewegen. Sie gibt damit auch die maximale Stoffaustauschgeschwindigkeit an und kann über die Ermittlung der lokalen Diffusionsgrenzstromdichte erfasst werden.

Der  $k_I$ -Wert ist abhängig von der Ionenkonzentration im Elektrolyten, der Veränderung der Strömungsverhältnisse und von der Elektrolyttemperatur, sowie von der kinematischen Viskosität der Lösung.

Für elektrochemisch aktive Substanzen besteht zwischen  $k_I$  aus Gleichung (14) und  $j_{dgr}$  aus Gleichung (13) der folgende Zusammenhang [5]:

$$k_I = -\frac{j_{dgr} \cdot \nu_I}{z \cdot F \cdot c_I} \quad (15)$$

Wobei  $\nu_I$  den stöchiometrischen Faktor der Substanz I darstellt.

## 2.3 Grundlagen des Magnetohydrodynamischen Effektes

### 2.3.1 Lorentzkraft

Die Lorentzkraft wirkt auf die bewegten Ionen des Elektrolyten. Das Maximum dieser Kraft erhält man, wenn das magnetische Feld  $B$  senkrecht zum elektrischen Feld bzw. senkrecht zur Ionenbewegung ausgerichtet ist (Gl.16).

$$F_L = j \times B \quad (16)$$

Damit die Lorentzkraft maximal wird, muss grundsätzlich die folgende Anordnung von magnetischen und elektrischen Feld erfolgen.

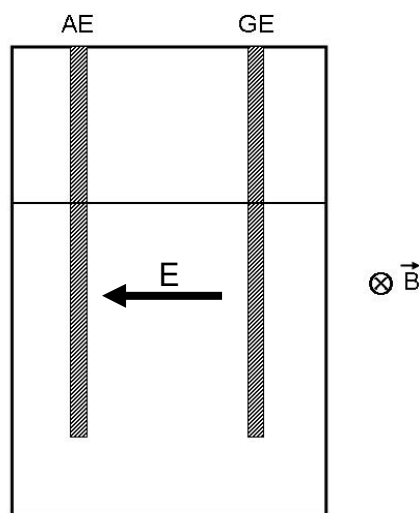


Abb. 5: Messanordnung  $B \perp E$ , [11]

Die durch die Lorentzkraft verursachte Driftbewegung der Ionen führt zu einer Strömung im gesamten Elektrolyten und damit zu einer Verkleinerung der Prandtlschen Strömungsgrenzschicht.

Durch die erzeugte Konvektion wird auch die Nernstsche Diffusionsschichtdicke verkleinert und die Diffusionsgrenzstromdichte steigt [10].

### - Lorentzkraft bei nahezu parallelen elektrischen und magnetischen Feldern

Wie schon im vorigen Kapitel erläutert, entsteht die Lorentzkraft aus dem Vektorprodukt der Stromdichte  $j$  und magnetischer Induktion  $B$ . Man nimmt an, dass bei nahezu parallelen elektrischen und magnetischen Feldern die Lorentzkraft den Wert Null annimmt (Abb.6).

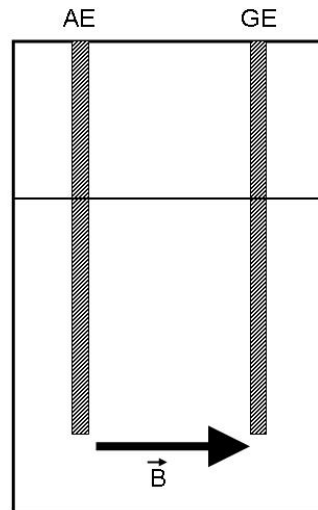


Abb. 6: Messanordnung,  $B \parallel E$  [11]

Diese Annahme ist fast immer unbegründet. In der nachfolgenden Skizze ist eine zylindrische Zelle dargestellt, in der einige Untersuchungen zu diesem Effekt durchgeführt wurden.

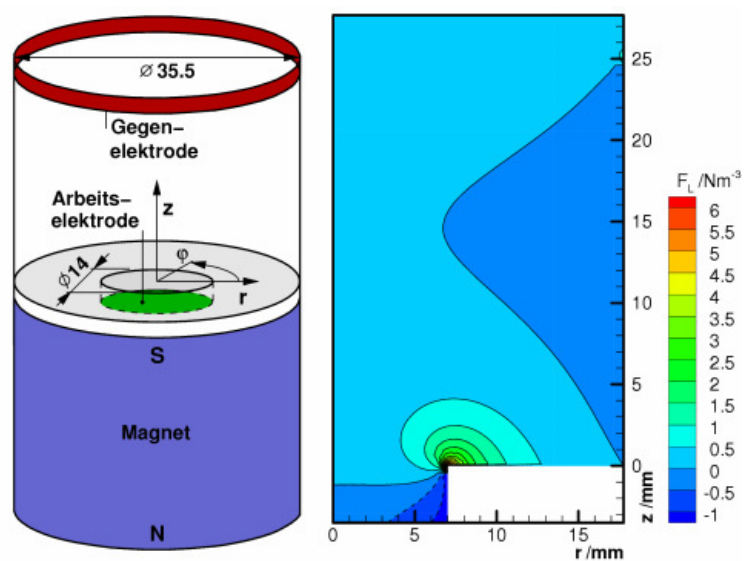


Abb. 7: Aufbau zylindrische Zelle mit Magnetsystem [17]

Obwohl das elektrische als auch das magnetische Feld hauptsächlich in vertikaler Richtung orientiert sind, gibt es doch am Rande der Elektrode starke radiale Komponenten des elektrischen Feldes. Diese radialen Komponenten führen zusammen mit den vertikalen Komponenten der magnetischen Induktion zu einer Lorentzkraft in Umfangsrichtung, die ihr Maximum am Rand der Arbeitselektrode hat. Dadurch wird eine rotierende Primärströmung erzeugt, welche wiederum zu einer Sekundärströmung führt, die in der Nähe des Zellenbodens nach außen gerichtet ist. Das zeigen auch die nachfolgenden Abbildungen, welche die experimentelle und rechnerische Geschwindigkeitsverteilung darstellen, die nahezu übereinstimmen [17].

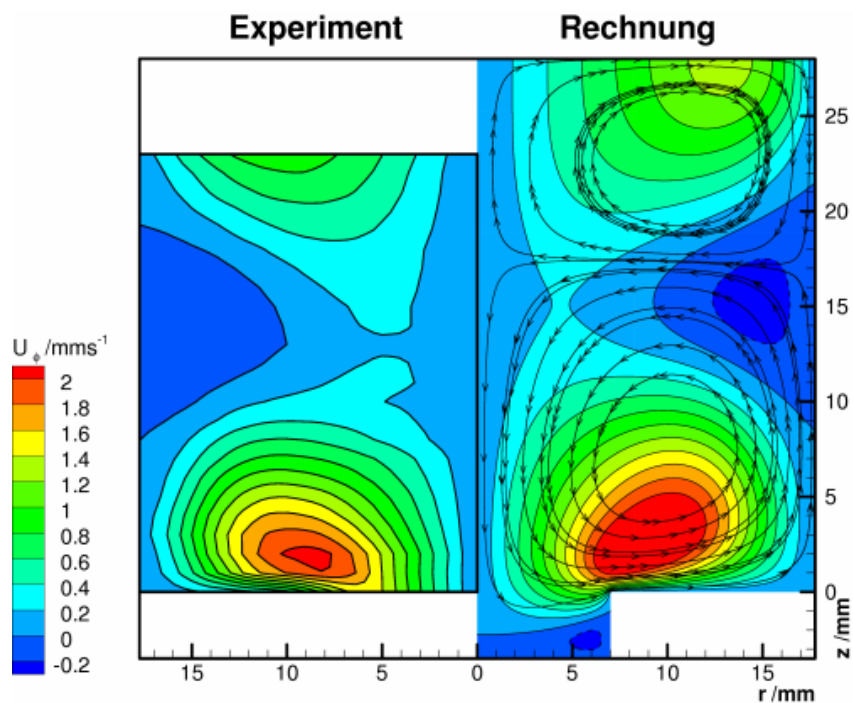


Abb. 8: experimentelle und rechnerische Geschwindigkeitsverteilung [17]

Diese Untersuchungen zeigen, dass in den meisten Fällen immer eine Lorentzkraft vorhanden sein wird. Bei den experimentellen Aufbauten ist es nur unwahrscheinlich möglich, die Elektroden so anzuordnen bzw. abzuschirmen, dass die Feldlinien genau parallel zum elektrischen Feld ausgerichtet werden können. Durch diese Untersuchung steht fest, dass die noch vorhandene Lorentzkraft die Ursache für den Verbleib der Reaktionsprodukte ist. Sie entsteht an den Stellen der Elektrode bzw. im Elektrolyten, wo die Feldlinien nicht parallel laufen können. Solche Positionen sind vor allem an den Rändern der Elektroden zu finden. Die daraus geringe, aber vorhandene Lorentzkraft reicht offenbar aus, um die eben genannte Staupunktströmung zu verursachen [16].



### 2.3.2 Konzentrationsgradientenkraft $F_p$

In der Literatur werden im Zusammenhang mit dem Magnetfeld noch andere Kräfte außer der Lorentzkraft vorgestellt, die einen merklichen Einfluss auf die elektrochemische Reaktion ausüben. Diese anderen Kräfte, wie z.B. die Konzentrationsgradientenkraft, werden auf Gradienten der Konzentration der paramagnetischen Spezies zurückgeführt und sind vom Stromfluss unabhängig. Eine kürzlich erschienene Arbeit [14] zeigt gefärbte Reaktionsprodukte an Millielektroden, als Beweis für das Wirken einer Konzentrationsgradientenkraft. Als Elektrolytsystem wurde eine wässrige Lösung aus  $\text{CuSO}_4$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , in Verbindung mit Kupferelektroden, verwendet. Diese Interpretation der Ergebnisse stützt sich auf die Voraussetzung, dass bei der verwendeten Elektroden/Magnet-Anordnung keine Lorentzkräfte entstehen, indem das Magnetfeld parallel zum elektrischen Feld angeordnet wird. Eine Analyse der elektromagnetischen Feldverteilung zeigt jedoch, dass diese Voraussetzung nicht den Tatsachen entspricht. Vielmehr erzeugen die Radialkomponenten der Stromdichteverteilung am Rand der Arbeitselektrode (AE) eine in Umfangsrichtung wirkende Lorentzkraft. Diese Lorentzkraft treibt eine Rotationsströmung an. Im Ergebnis stellt sich eine Staupunktströmung auf die Arbeitselektrode ein, die dort für einen Verbleib der Reaktionsprodukte (Gebiet mit grüner, gelber und roter Füllung in der nachfolgenden Abb. 10) sorgt. Wird der Stromfluss unterbrochen, gibt es keine Lorentzkraft mehr, die Strömung klingt ab und die leichteren Reaktionsprodukte steigen in der Folge auf. Wäre die Konzentrationsgradientenkraft Ursache der beobachteten Ansammlung der Reaktionsprodukte an der Arbeitselektrode, sollte nach Angabe der Autoren, keine Änderung beim Abschalten des Stromes auftreten, da die Konzentrationsgradientenkraft nicht von der Stromdichte abhängt. Dies ist hier nicht der Fall, also nicht die Ursache für den Verbleib der Reaktionsprodukte. Viel mehr besteht der Grund in den von dem Stromfluss abhängigen Kräften [14].

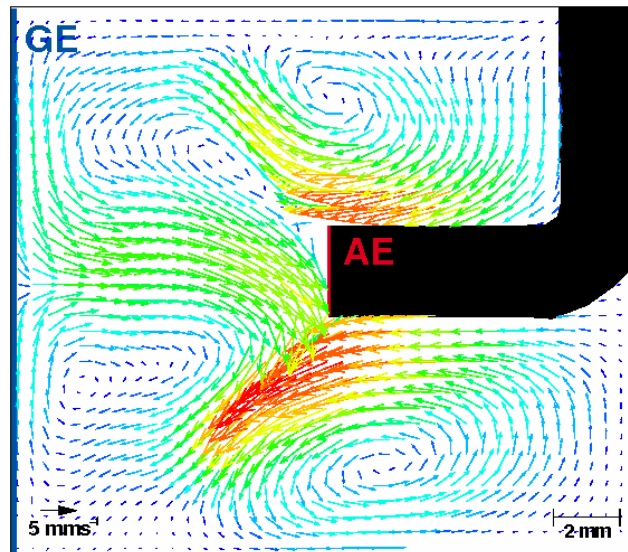


Abb. 9: Staupunktströmung bei Stromfluss [14]

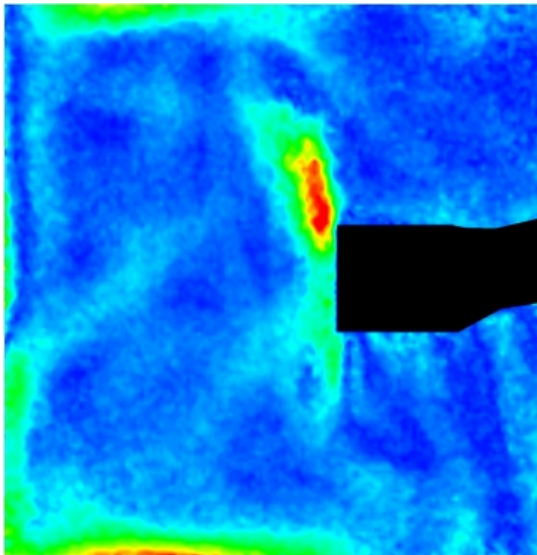
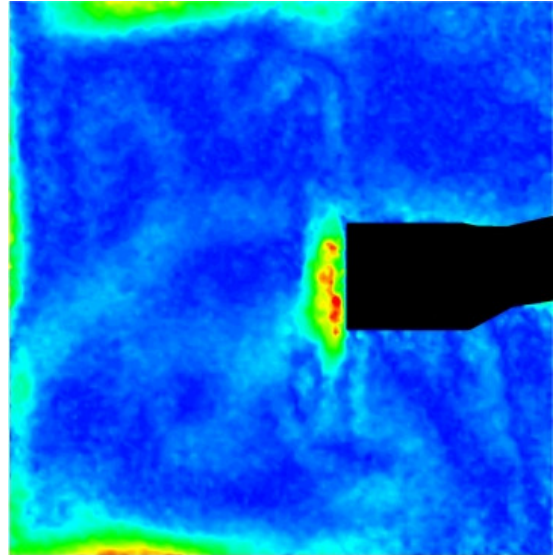


Abb. 10: Konzentrationsverteilung bei Stromfluss [14]

Abb. 11: Konzentrationsverteilung nach  
Abschalten des Stromes [14]

Die Konzentrationsgradientenkraft wird auch paramagnetische Kraft genannt und wurde von vielen Autoren beschrieben. Im Nachfolgenden soll kurz die Erläuterung von Aogaki näher beschrieben werden, da er einen relativ anschaulichen Mechanismus darstellt. Aogaki [15] beschreibt in seinen Studien die magnetfeldinduzierte Strömung nicht als einfache Flüssigkeitsströmung, sondern als komplexe Strömung aus einer Vielzahl zusammengesetzter Mikro-MHD-Verwirbelungen, die in Abb. 12 dargestellt sind (Größenordnungen von  $10\ \mu\text{m}$ ).

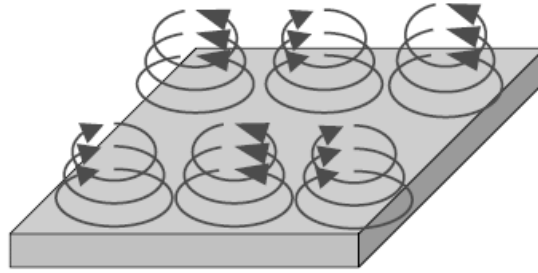


Abb. 12: Mikroverwirbelung [16]

Er begründet dies aufgrund der in Tabelle 1 angegebenen höheren Größenordnung der paramagnetischen Kraft im Vergleich zur Lorentzkraft. Die paramagnetische Kraft oder Konzentrationsgradientenkraft, verursacht ein Gradienten der magnetischen Suszeptibilität. Er präsentiert in seinem Modell die paramagnetische Kraft als Ursache für die Mikroverwirbelungen (siehe Abb. 12) in der Diffusionsschicht, welche bisher als konvektionsfrei betrachtet wurde.

Die Feldgradienten-Kraft entsteht aufgrund diamagnetischer und paramagnetischer Ionen, die sich aus dem Magnetfeld heraus bzw. in das Magnetfeld hinein bewegen wollen. In homogenen Magnetfeldern kann diese Kraft vernachlässigt werden. In der neuesten Literatur wird deutlich mehr auf die Feldgradientenkraft eingegangen und ihr auch mehr Bedeutung zu gesprochen. Aufgrund des riesigen Umfangs des Themas „MHD-Effekt“, war es leider nicht möglich in diese Richtung genauer zu recherchieren. In der nachfolgenden Tabelle 1 sind einige Kräfte, sowohl magnetischer, als auch nichtmagnetischer „Natur“ gegenübergestellt.

Kraft	Formel	Größenordnung [N/m <sup>3</sup> ]
Diffusion	$R \cdot T \cdot \vec{\nabla} c$	$10^{10}$
Erzwungene Konvektion	$\rho \frac{(r \cdot \omega)^2}{2 \cdot \delta_0}$	$10^5$
Lorentzkraft $F_L$	$j \times B$	$10^3$
Paramagnetische Kraft $F_P$	$\chi_m \cdot \frac{B^2}{2 \cdot \mu_0} \cdot \nabla c$	$10^4$
Feldgradienten-Kraft $F_{VB}$	$\chi_m \cdot \frac{c_0 \cdot B}{\mu_0} \cdot \nabla B$	$10^1$

Tab. 1: Größenordnungen der magnetfeldinduzierten Kräfte bei 0,5T [3]

### 2.3.3 Vergleich der Kraftwirkungen mit Ergebnissen aus dem Fachgebiet

Wie schon in den Kapiteln 2.3.1 und 2.3.2 zu den einzelnen Kräften erläutert, hat die Lorentzkraft ihr Maximum (Gl. 16), wenn das Magnetfeld senkrecht zum elektrischen Feld ausgerichtet ist. So müsste bei paralleler Ausrichtung des Magnetfeldes zum elektrischen Feld die Lorentzkraft ein Minimum annehmen. Somit wirkt im homogenen elektrischen Feld bei kaum vorhandener Lorentzkraft ausschließlich die paramagnetische Kraft und verursacht demzufolge fast allein eine Elektrolytkonvektion.

Diese Richtungsabhängigkeit untersuchte Dipl.-Ing. Petzoldt [11] im Fachgebiet Elektrochemie und Galvanotechnik mit den Messanordnungen aus Abb. 5 und Abb. 6. Die Untersuchungen fanden in einer quadratischen Zelle mit einer Kantenlänge von 2,5 cm statt. Dabei kam der  $K_3/K_4$ -Redoxelektrolyt (Kaliumhexacyanoferrat (III) ( $K_3$ ) und Kaliumhexacyanoferrat (II) ( $K_4$ )) in seiner Standardkonzentration zum Einsatz. Für beide Messanordnungen wurden die Grenzströme bestimmt, in  $k_l$ -Werte umgerechnet und in Abhängigkeit von  $B^{1/3}$  aufgetragen (siehe Abb.13).

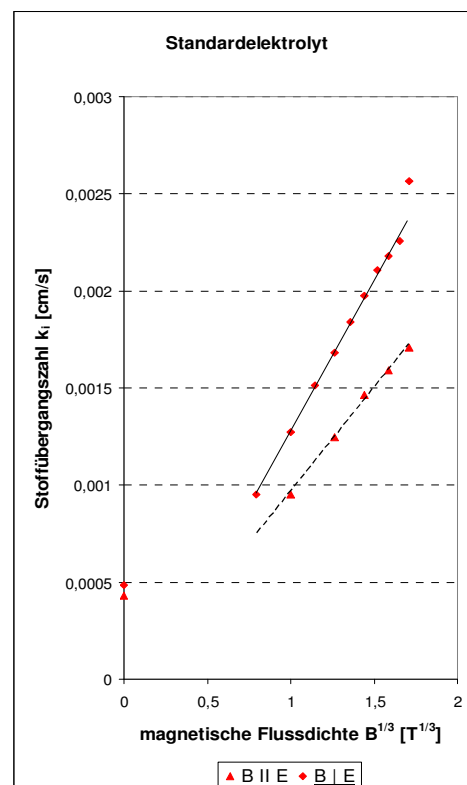


Abb. 13: Vergleich der Stoffübergangszahlen des Standard- $K_3/K_4$ -Elektrolyt bei verschiedenen Magnetfeldstellungen [11]

Der Standardelektrolyt zeigt in der orthogonalen Anordnung von Magnetfeld und elektrischem Feld höhere  $k_l$ -Werte als bei der parallelen Anordnung. Berechnet aus den gemessenen Grenzströmen beträgt der Anteil der paramagnetischen Kraft ca. 70 %, vorausgesetzt der gesamte MHD-Effekt entspricht der Addition aus Lorentzkraft und paramagnetischer Kraft [11].

### 2.3.4 Vergleich des MHD-Effektes mit der rotierenden Scheibenelektrode

#### a.) Scheibenelektrode

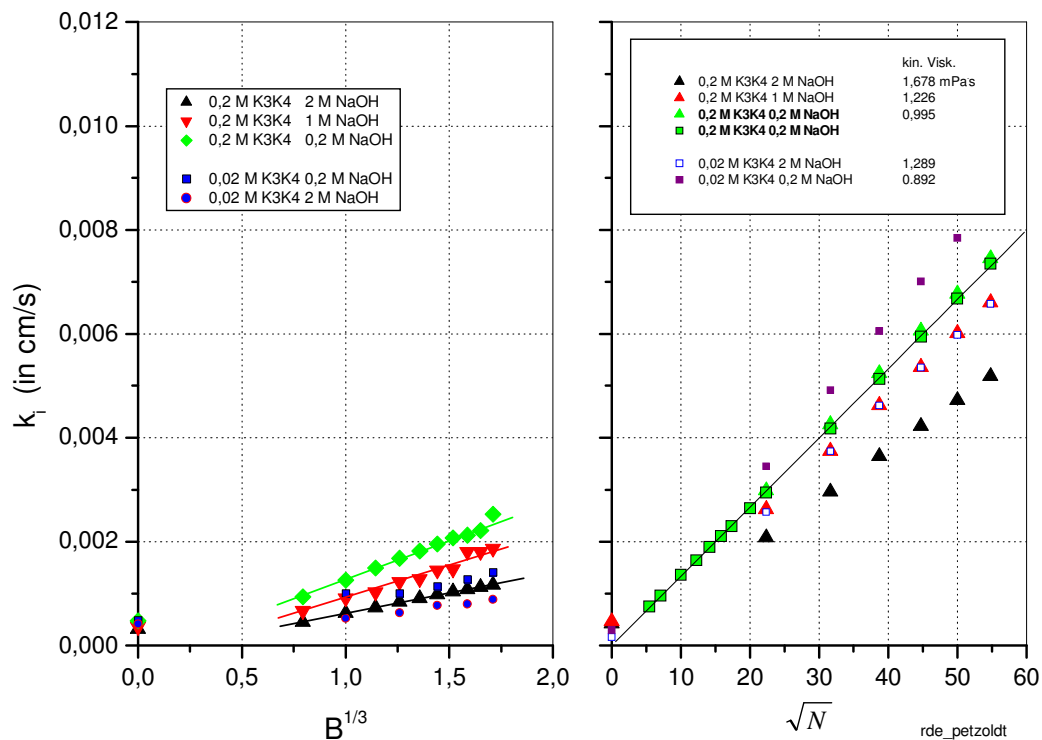
Zur Veranschaulichung der Wirkung der Konvektion in einem Elektrolyten, wurde die Stoffübergangszahl  $k_l$  an einer rotierenden Scheibenelektrode bestimmt [30]. Dafür wurden schrittweise ein Drehzahlbereich  $N = 0$  bis 3000 U/min durchlaufen. Die Stoffübergangszahlen für verschiedene Elektrolytvarianten, die in Tab. 2 aufgeführt sind, wurden gegen  $\sqrt{N}$  aufgetragen.

Die graphische Darstellung der Ergebnisse aus [11] in Abb. 14 zeigt eine lineare Abhängigkeit von  $k_l$  zu  $\sqrt{N}$ , die dem erwartendem Levich-Verhalten entspricht. Auch ist zu erkennen, dass die gemessenen Stoffübergangszahlen mit zunehmender Leitsalzkonzentration sinken. Der  $k_l$ -Wert ist zwar keine Funktion von der Konzentration, aber ein Viskositätseinfluss macht sich bei höherer Leitsalzkonzentration bemerkbar und dadurch wird die Kurve mit steigender Konzentration flacher (vgl. Abb. 14).

#### b.) MHD-Effekt

Um den MHD-Effekt zu verdeutlichen, sind die  $k_l$ -Werte aus [11] gegenüber  $B^{1/3}$  dargestellt und zeigen den linearen Zusammenhang. Bezüglich der Konzentration des Redoxsystems ist zu erkennen, dass die höhere Konzentration von 0,2 M an  $K_3[Fe(CN)_6]$  höhere  $k_l$ -Werte, im Vergleich zu kleineren Konzentrationen von 0,02 M, ergab. Die Kurven bei gleicher Konzentration an  $K_3[Fe(CN)_6]$  und unterschiedlicher Leitsalzkonzentration variieren entsprechend der unterschiedlichen Viskosität der Lösung.

In der nachfolgenden Abbildung 14 sind die  $k_l$ -Werte aus [11] für die Scheibenelektrode und dem MHD-Effekt nebeneinander dargestellt.

Abb. 14: Stoffübergangszahl  $k_l$  gegen  $\sqrt{N}$  und  $B^{1/3}$  aufgetragen

### c.) Schlussfolgerung

Mit dieser Darstellungsvariante ist es möglich, die einer magnetischen Flussdichte entsprechende Drehzahl direkt zuzuordnen. Es ist deutlich sichtbar, dass der MHD-Effekt bei niedrigen Elektrolytkonzentrationen, noch kleineren Drehzahlen der rotierenden Scheibenelektrode entspricht. Durch Ablesen im Diagramm (15) ist feststellbar, dass der MHD-Effekt des Standard-K<sub>3</sub>/K<sub>4</sub>-Elektrolyten, bei einer magnetischen Flussdichte von  $B = 5$  Tesla, einer Rotationsgeschwindigkeit der rotierenden Scheibenelektrode von 310 U/min entspricht [11].

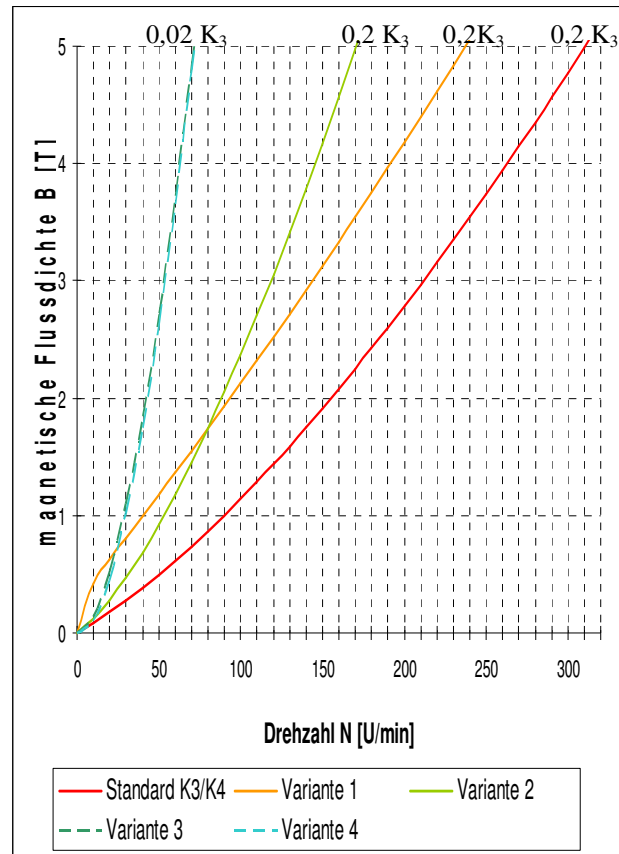


Abb. 15: Vergleich von magnetischer Flussdichte und Drehzahl von  $K_3/K_4$  – Elektrolytvarianten

Aus der Abbildung 15 folgt, dass das Magnetfeld nur eine geringe Konvektion hervorruft und sich daraus die Anforderungen bezüglich der Rotationsbedingungen im Zusammenhang mit dem MHD-Effekt, bei Überlagerung von Rotation und Magnetfeld, ergeben.

Zusammensetzung der einzelnen Varianten:

Elektrolytbezeichnung	$c$	$c$	$c_{NaOH}$ [M]
	$(K_3[Fe(CN)_6])$ [M]	$(K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O)$ [M]	
Standard $K_3/K_4$	0,2	0,2	0,2
Variante 1	0,2	0,2	1
Variante 2	0,2	0,2	2
Variante 3	0,02	0,03	0,2
Variante 4	0,02	0,03	2

Tab. 2: Elektrolytvarianten

### 2.3.5 Phänomenologische Effekte

#### a.) Der Magnetohydrodynamische Geschwindigkeitsgradient

Wenn man Literaturrecherchen über die Wirkung eines Magnetfeldes auf eine elektrochemische Reaktion durchführt, wird man auf den Magnetohydrodynamischen Effekt treffen. Bei elektrochemischen Untersuchungen von Chopart und Mitarbeitern zu Kupferabscheidungen und Redoxsystemen [12, 13] wurde festgestellt, dass ein Magnetfeld einen magnetohydrodynamischen Geschwindigkeitsgradienten  $\gamma$  induziert. Dieser geht aus der Beziehung (17) hervor, wobei  $D$  der Diffusionskoeffizient,  $c$  die Konzentration der aktiven Spezies,  $d$  der Durchmesser der Scheibenelektrode und  $F$  die Faraday Konstante ist:

$$I_{gr} = 0,678 \cdot F \cdot D^{2/3} \cdot c \cdot d^{5/3} \cdot \gamma^{1/3} \quad (17)$$

$$\text{mit} \quad \gamma = K \cdot B \cdot c \quad (18)$$

Daraus folgt die Abhängigkeit des Grenzstromes von der Konzentration und der magnetischen Flussdichte:

$$j_{gr} \sim B^{1/3} \cdot c^{4/3} \quad (19)$$

Erweitert man die Gleichung (17) mit  $d^{1/3}$  erhält man zusätzlich die Abhängigkeit der Grenzstromdichte von der Fläche bzw. dem Elektrodendurchmesser.

$$j_{gr} \sim d^{-1/3} \quad (20)$$

Der Ursprung dieses Gradienten beruht auf der Lorenzkraft  $F_L$ , der paramagnetischen Kraft  $F_P$  und der Feldgradienten – Kraft  $F_{VB}$ , welche in den vorigen Kapiteln näher erläutert wurden. In den nachfolgenden Kapiteln werden die dazugehörigen phänomenologischen Effekte näher darlegt.



### b.) Einfluss der natürlichen Konvektion auf den MHD-Effekt

Wenn man eine laminare, durch den MHD-Effekt verursachte, Flüssigkeitsströmung parallel zur Arbeitselektrode erzeugt, müssen 2 wesentliche Punkte berücksichtigt werden. Zum einen verursacht die magnetische Flussdichte die eben genannte parallel zur Oberfläche wirkende Elektrolytströmung. Zum anderen wird von den meisten Autoren die vorhandene natürliche Konvektion, aufgrund der geringeren Größenordnung, völlig missachtet. Wenn also zwei Kräfte vorhanden sind, die eine Konvektion verursachen, könnte es schwierig sein eine klare Beziehung zwischen Strom und experimentellen Parametern im Falle eines gemischten Kräfte regimes herauszufinden. Ein Beispiel gibt die Aufnahme von Diffusionsgrenzströmen gegenüber der magnetischen Feldstärke für ferri-ferrocyanidische Elemente unter gemischt verursachten Konvektionsbedingungen. Wegen der kleinen Amplitude der verursachten magnetischen Konvektion kann die natürliche Konvektion nicht ignoriert werden. Einen korrekten Ausdruck erhält man, in dem man die Flüssigkeitsströmung in die einzelnen Bestandteile zerlegt. Dann kann der Grenzstrom mit folgendem Ausdruck (21) beschrieben werden [18]:

$$I_{gr} = 0,678 \cdot n \cdot F \cdot D^{2/3} \cdot c \cdot d^{5/3} \cdot \gamma^{1/3} \cdot \left(1 + \frac{u}{B}\right) \quad (21)$$

In dieser Gleichung ist  $n$  die Anzahl der Elektronen,  $D$  der Diffusionskoeffizient,  $c$  die Konzentration der aktiven Spezies,  $d$  der Durchmesser der Scheibenelektrode und  $F$  die Faraday Konstante.  $\gamma^{1/3}$  ist der Magnetohydrodynamische Geschwindigkeitsgradient, welcher sich nach Gleichung (18) berechnet.

Der Parameter  $u$  ist eine Konstante, die sowohl die tangentielle Flüssigkeitsströmung enthält, als auch die normale Flüssigkeitsströmung. Der Term  $\left(1 + \frac{u}{B}\right)$  enthält die durch das Magnetfeld verursachte Konvektion und die natürliche Konvektion.

Im nachfolgendem Diagramm sind anodische Grenzstrommessungen gegen  $B^{1/3}$  und  $B^{1/3} \cdot \left(1 + \frac{u}{B}\right)$  dargestellt.

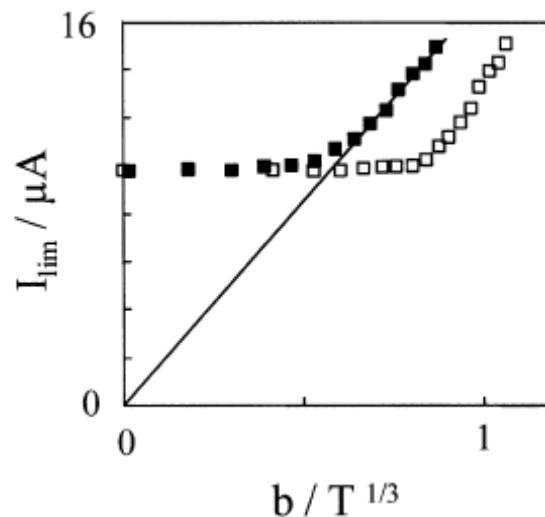


Abb. 16: Anodische Grenzströme  $I_{gr}$  gegenüber dem Parameter  $b$  an einer Pt Scheibe  $d=2\text{mm}$ ,  
 (□)  $b = B^{1/3}$ , (■)  $b = B^{1/3}(1+u/B)$ ,  $u = -0,07\text{T} \dots -0,08\text{T}$ ,  $[\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6] = [\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6]$  [18]

Bei Berücksichtigung der natürlichen Konvektion ist eine Überschneidung mit dem Ursprung sichtbar. Das bedeutet, dass beim Berechnen der Stoffübergangszahlen eine Proportionalität zwischen  $k_l$  und  $b = B^{1/3}(1+u/B)$  besteht und dabei der Ursprung gekreuzt wird. In [18] sind die Werte für  $u$  empirisch ermittelt und bedeuten, dass die natürliche Konvektion einer Magnetfeldstärke, je nach System, von  $u = -0,07 \dots -0,08 \text{ T}$  entspricht.

### 2.3.6 Einfluss des Magnetfeldes auf die Kupferabscheidung

Bei einem elektrochemischen Prozess wird die Grenzstromdichte einzig und allein über den Faradayschen Strom bestimmt.

Im Falle einer Abscheidung unter Anwesenheit eines Magnetfeldes muss man die dadurch entstehende Lorentzkraft berücksichtigen und die durch das Magnetfeld verursachten in sich geschlossene Ströme, die aufgrund des Magnetohydrodynamischen Effektes entstehen.

Die Stromdichte berechnet sich wie folgt.

$$j = \sigma(E + u \times B) - nN_F D \nabla c \quad (22)$$

In dieser Formel ist  $E$  das elektrische Feld,  $\sigma$  die elektrische Leitfähigkeit und der Term  $u \times B$  beschreibt die Ströme, welche durch die Bewegung des Elektrolyten verursacht werden. Jedoch ist diese Art von herbeigeführten Strömen im Vergleich zu dem Faradayschen Strom sehr klein. Der entstehende Grenzstrom kann von den „Mikroströmen“ negativ oder positiv beeinflusst werden. Der rechte Ausdruck beschreibt die Diffusion, welche aufgrund des Konzentrationsgradienten der elektroaktiven Spezies entsteht. Wobei  $n$  die Anzahl der Ladungsträger,  $D$  der Diffusionskoeffizient,  $c$  die Konzentration und  $N_F$  die Faraday-Konstante ist.

Der Ladungstransport durch Diffusion kann im Falle von Konzentrationsgradienten, die in der Regel vor der Elektrode vorhanden sind, zu einer Einschränkung des Massetransportes führen.

Weier [19] führte dazu einige Experiment durch. Hierzu wurde eine elektrochemische Zelle hergestellt. Deren Seitenwände, welche die Elektrode formen, wurden mit einer 0,5 mm dicken Kupferschicht belegt und diese Kupferschicht ist zu gleich mit einem PMMA Rahmen verstärkt, welcher es erlaubt, zur selben Zeit einen Dauermagneten hinter den Elektroden anzuordnen. Der Dauermagnet aus Neodym Eisenbor (NDFEB) hat die Abmaße von 30 mm\*10 mm in x- und y-Richtung und eine Dicke von 6 mm in z-Richtung, d.h.  $B \perp E$ . Das Magnetfeld ist so ausgerichtet, dass es in z-Richtung wirkt. Der Aufbau der Messanordnung ist der folgenden Abbildung zu entnehmen.

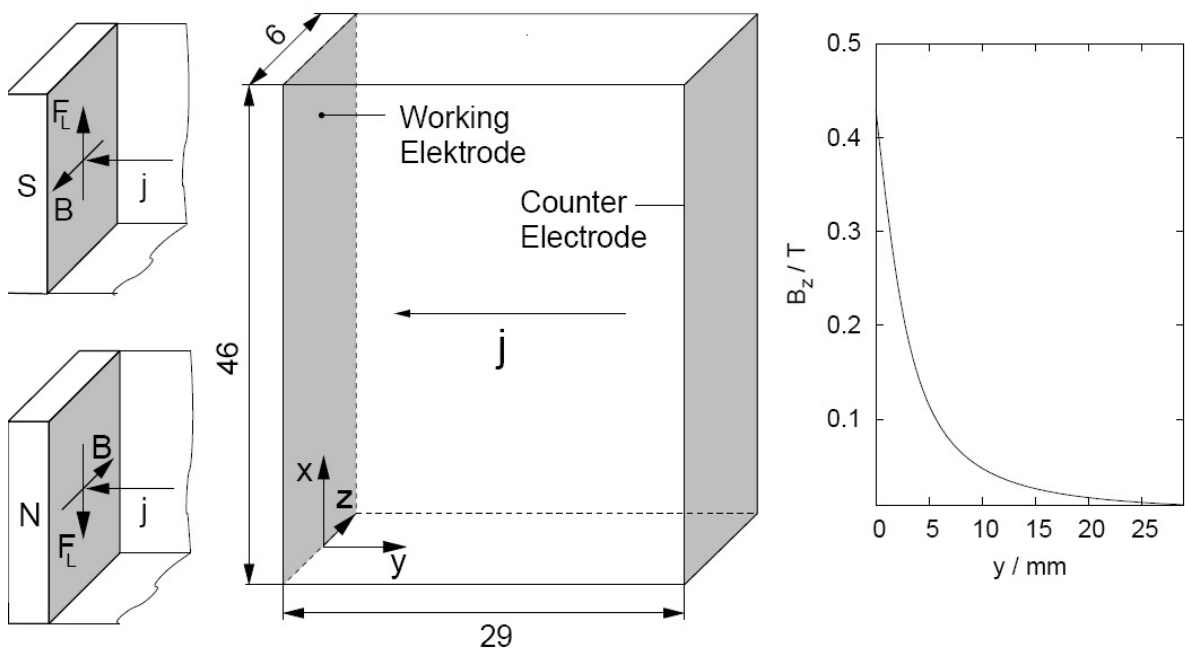


Abb. 17: Elektrolytische Zelle und Feldkonfiguration nahe der Elektrode (links), Abnahme von  $B_z$  mit steigendem Abstand von der Elektrode (re) [20]

Durch diese Anordnung ist gewährleistet, dass die Stromdichte in y-Richtung wirkt, die magnetische Induktion in z-Richtung und dadurch eine Lorentzkraft generiert wird. Die Richtung der Lorentzkraft hängt von der Richtung des elektrischen Feldes und der magnetischen Induktion ab, wie es im linken Teil der Abb. 17 skizziert ist.

Die chemische Reaktion die untersucht wurde ist der folgenden Formel zu entnehmen.



Es wurde ein Kupfersulfatelektrolyt mit einer Konzentration von 0,1 mol/l in einer 1,5 molaren Schwefelsäure genutzt. Für die Kupferabscheidung an der Arbeitselektrode wurde ein Potentostat der Firma EG & G verwendet. Für alle Konzentrationen wurden Stromdichte-Potential-Kurven aufgenommen. An der Arbeitselektrode wurde ein Potential bis -400 mV angelegt, welches gegenüber einer Platinelektrode (Gegen- und Referenzelektrode) gemessen wurde.

Das nachfolgende Diagramm zeigt, dass sich ohne Magnetfeld nach etwa 50 s eine Grenzstromdichte von 42,4 A/m<sup>2</sup> einstellt. Die Grenzstromdichte kommt aufgrund der Verarmung der Ladungsträger an der zu beschichtenden Oberfläche zustande. Diese Ladungsträgerverarmung verursacht auch die einzig vorhandene natürliche Konvektion, aufgrund des Konzentrationsgradienten.

Unter Anwesenheit des Magnetfeldes und der daraus resultierenden nach unten wirkenden Lorentzkraft, stellt sich ein Grenzstrom von 53,4 A/m<sup>2</sup> ein. Diese Steigerung ist der Beweis dafür, dass eine zusätzliche Konvektion durch den Magnetohydrodynamischen Effekt hervorgerufen wird [19, 20].

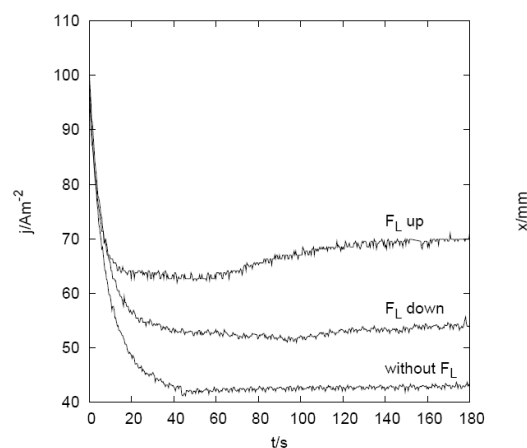


Abb. 18: Grenzstromdichten bei verschiedener Magnetfeldstellung [20]

Wird der Dauermagnet um  $180^\circ$  gedreht, so verursacht er eine nach oben gerichtete Lorentzkraft. Unter diesen Bedingungen hat die Stromdichte ein lokales Minimum bei 25-60 s mit einem Wert von  $j_{gr} = 62,8 \text{ A/m}^2$ . Nach 130 s stellt sich ein fester Wert von  $69,4 \text{ A/m}^2$  ein. Das Minimum der Stromdichte entspricht einem Minimum am gemessenen  $x$  Bestandteil der mittleren Geschwindigkeit  $\bar{u}$  in der Nähe der Elektrode. Die Werte von  $\bar{u}$  wurden erhalten, indem man den Durchschnitt über 5 Punkte in  $y$ -Richtung ermittelt und sie gegen die Elektrodenhöhe aufträgt, wie in der folgenden Abb. 19: dargestellt:

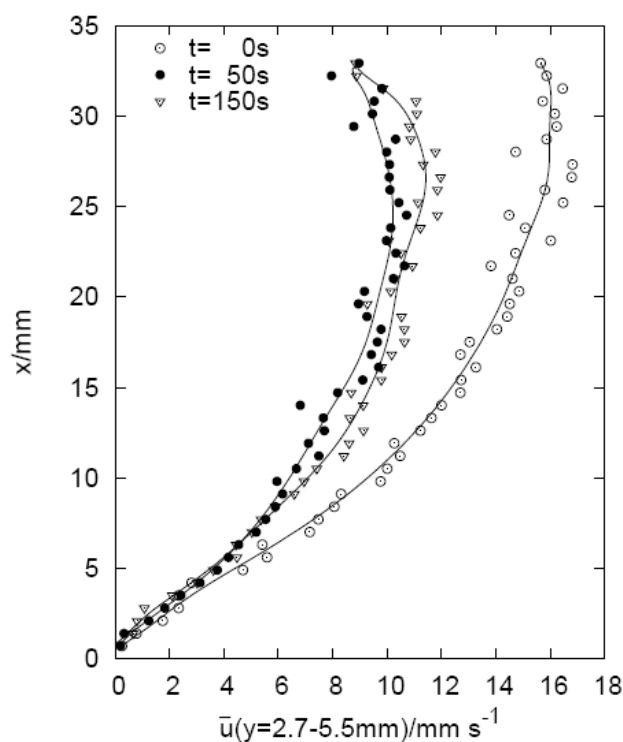


Abb. 19: Geschwindigkeit nahe der Arbeitselektrode (Kathode) [20]

Diese Versuche zeigen sowohl die durch die Lorentzkraft verursachte Konvektion, als auch durch die Konvektion entstehenden in sich geschlossenen „Mikroströme“, welche den Prozess hemmen können [19, 20].

## **2.4 Grundlagen der Dispersionsabscheidung**

In diesem System werden zusammengesetzte Schichten erzeugt, die aus einer metallischen Matrix bestehen, die eine fein verteilte Anzahl von Partikeln enthält. Die in der Metallmatrix enthaltenen Partikel aus reinen Metallen, Keramiken oder organischen Molekülen, erstrecken sich über einen Größenbereich von 10 nm bis 100 µm Durchmesser und werden in Cu, Ni, Co, Cr und verschiedenen Legierungsschichten eingebettet.

Der homogene Einbau von Mikro- oder Nanopartikeln in ein Metall kann zu einer Verbesserung der Eigenschaften des Verbundmaterials gegenüber dem reinen Metall führen. Die eingebetteten Partikel müssen so gewählt werden, dass die einzelnen Eigenschaften, wie mechanische, elektrische, piezoelektrische oder magnetische Eigenschaften in den abgeschiedenen Schichten verbessert werden. Besonders keramische Partikel können zu einer starken Zunahme der Härte und Verschleißbeständigkeit in der galvanisch abgeschiedenen Schicht führen [8]. Die elektrochemische Abscheidung einer galvanischen Schicht mit Partikeln bildet ein Verbundmaterial. In dem nachfolgendem Kapitel werden die Grundlagen zur Abscheidung einer Verbundschicht näher erläutert.

### **2.4.1 Elektrochemische Abscheidung von Verbundmaterialien**

Zuerst erfolgt die Zugabe der Partikel in den Elektrolyten, mit dem Ziel ein Verbundmaterial zu erzeugen. Solche Materialien können durch die elektrolytische Metallabscheidung gebildet werden, in dem die fein verteilten Partikel, die sich im Elektrolyten befinden, mit in die abgeschiedene Schicht eingebaut werden. Der Abscheidungsprozess ist der nachfolgenden Abbildung zu entnehmen. Aufgrund der häufigen Anwendung und des einfachen Aufbaus werden in der Regel 2 parallele Plattenelektroden verwendet.

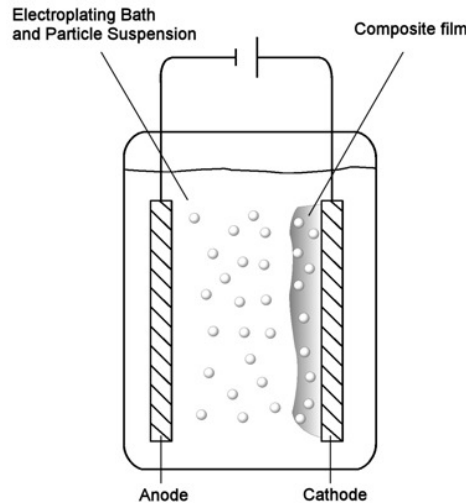


Abb. 20: Aufbau des Abscheidungsmechanismus bei parallelen Plattenelektroden [7]

Die Konzentration der im Elektrolyten enthaltenen Partikel schwankt je nach Art des Elektrolyten zwischen 2 g/l bis 200 g/l. Diese Konzentrationen ermöglichen eine Einbaurate in die abgeschiedene Schicht von 1-10 Vol.-%. Es wurde berichtet, dass bei horizontaler Anordnung der Elektroden, also mit Unterstützung der Schwerkraft, Einbauraten bis zu 50 Vol.-% realisiert werden können. Der Vorteil solcher Schichten ist die Beständigkeit der Oberfläche gegen Abnutzung und Abrasion, selbstständige Schmierung, hohe Härte und der Schutz vor Oxidation und Heißgaskorrosion [21].

#### 2.4.2 Elektrische Doppelschicht an Metallen und an Partikeln

Die Oberfläche jeder Phase ist von der Trennung von positiven und negativen Ladungsbestandteilen charakterisiert. Diese Ladungstrennung führt zu einer Veränderung des elektrischen Potentials. Wenn zwei Phasen in Kontakt gebracht werden, entsteht zwischen diesen Phasen ein Potentialunterschied. Im Falle einer kolloidalen Dispersion ist eine der Phasen der Elektrolyt und die andere Phase ist ein kolloidales Partikel, welches im Elektrolyten verteilt ist.

Wenn ein geladenes kolloidales Partikel in Kontakt mit einer Lösung gebracht wird, enthalten beide positive und negative Ladungen. Die Ladungen tendieren dazu, sich auf eine ungleichförmige Weise an der Partikelelektrolytgrenze zu verteilen, dass zur Entstehung der elektrischen Doppelschicht führt.

Die Struktur der elektrischen Doppelschicht (EDS) ist mit verschiedenen Modellen beschrieben worden.

Die erste Theorie für eine quantitative Beschreibung der EDS wurde von Helmholtz im Jahr 1879 entwickelt. Das Helmholtz-Modell nimmt an, dass eine Schicht von Gegenionen direkt an die Oberfläche gebunden ist und diese Ladungen direkt durch die Oberflächenladungen kompensiert werden.

Das durch die Oberflächenladung generierte elektrische Feld ist dementsprechend durch die Dicke der molekularen Schicht von Gegenionen beschränkt. Diese Struktur ist einem parallelen Plattenkondensator äquivalent. Helmholtz war in der Lage, diese Doppelschichtkapazität zu messen und zu interpretieren. Obwohl die Ladung auf die Oberfläche eines festen Körper beschränkt wird, ist es nicht notwendigerweise möglich, dieses Modell auf Elektrolytlösungen zu übertragen, insbesondere im Fall einer niedrigen Elektrolytkonzentration.

Gouy und Chapman gingen einen Schritt weiter und betrachteten zusätzlich die thermische Bewegung der Gegenionen im Elektrolyten. Diese neue Erkenntnis wurde von Stern im Jahr 1924 mit dem Helmholtzmodell kombiniert und führt zu der heute allgemein gültigen Vorstellung von Partikeln in einer Elektrolytlösung [2, 4]. Im folgenden Abschnitt, wird die elektrische Doppelschicht kurz erläutert.

Sie bezieht sich auf eine elektrische Potentialfunktion und wird in 2 Schichten unterteilt. In der ersten Schicht findet in der Nähe der Oberfläche ein starker Potentialabfall statt und wird als innere Helmholtzschicht bezeichnet. Die zweite Schicht wird als äußere Helmholtzschicht bezeichnet. Hier findet der Potentialabfall allmählich statt. Dies ist auch der folgenden Abbildung 21 zu entnehmen:

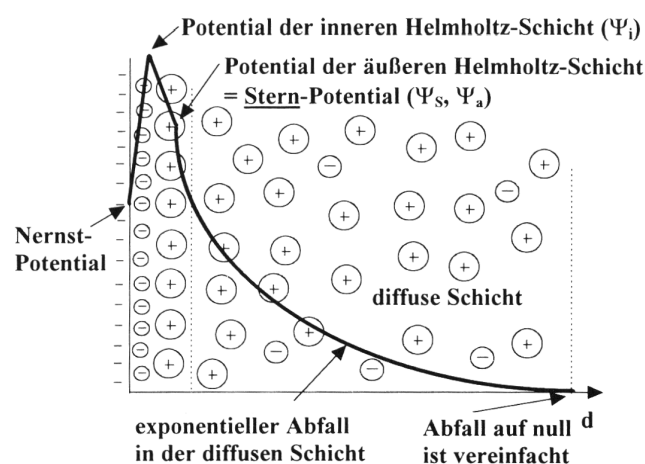


Abb. 21: Ausschnitt der elektrolytischen Doppelschicht am Partikel [7]



**Mechanismus:**

Aufgrund der Van-der-Waalschen-Wechselwirkung lagern sich an ein Partikel mit negativer Oberflächenladung negativ geladene Ionen an. Diese Anlagerung ist aufgrund der höheren Größenordnung der Van-der-Waalschen-Kraft im Vergleich zu der elektrostatischen Anziehungskraft zu erklären.

Bei Partikeln mit positiver Oberflächenladung lagern sich aufgrund der geringen Hydratationsneigung ebenfalls negative Ionen an der Grenzfläche an. In diesem Fall, wird die Anlagerung durch die elektrostatische Anziehungskraft begünstigt.

Auf die erste Schicht negativ geladener Ionen lagert sich eine zweite Schicht positiv geladener Ionen an, deren Hydrathülle noch vorhanden ist. Wegen des höheren Platzbedarfs der positiv geladenen Ionen, aufgrund der Hydrathülle, kommt es zu keiner vollständigen Kompensation der Ladung. Die weiteren zur Kompensation des negativen Potentials benötigten Ionen befinden sich in einer diffusen Wolke um das Teilchen. In der Nähe der Grenzfläche befinden sich mehr positive Ionen, bis mit zunehmendem Abstand von der Oberfläche die Konzentration abnimmt und es zum Ausgleich der positiven und negativen Ladungen kommt. Bei sehr geringer Elektrolytkonzentration ist die Konzentration der positiven Ionen, die das Potential vom Stern-Potential neutralisieren, sehr gering. Der Potentialabfall erfolgt daher über eine sehr lange Strecke. Wie in der Abb. 21 zu sehen, ist der Abfall auf Null vereinfacht dargestellt, in der Realität fällt das Potential nie auf Null ab, sondern nähert sich asymptotisch an [6, 7, 21].

**2.4.3 Zeta-Potential**

Das Zeta-Potential (auch  $\zeta$ -Potential) ist das elektrische Potential an der Abscherschicht eines bewegten Partikels in einer Suspension. Dieses elektrische Potential beschreibt die Fähigkeit eines von einer Ladung hervorgerufenen Feldes, Kraft auf andere Ladungen auszuüben.

Befinden sich geladene Partikel in einer Suspension, wird deren Potential durch Anlagerung von Ionen, wie im Kapitel elektrische Doppelschicht beschrieben, im Suspensionsmedium kompensiert (Abb. 21).

Bewegen sich diese Partikel, wird durch Reibung ein Teil der locker gebundenen diffusen Schicht abgeschert und das Partikel erscheint nicht mehr elektrisch neutral,

sondern besitzt wieder eine Ladung. Dieses Potential an der Abschergrenze wird als Zeta-Potential bezeichnet. Damit ist es bei gleichem Medium eine relative Messgröße für das Oberflächenpotential und somit für die Ladung des Partikels. Gemessen werden kann das Zeta-Potential, indem das geladene Partikel durch ein angelegtes elektrisches Feld bewegt wird. Die resultierende Geschwindigkeit ist ein Maß für das Zeta-Potential [6, 7].

#### **2.4.4 Stabilität der Dispersion**

Die Stabilität einer Dispersion bezieht sich auf die kinetische Stabilität der Partikel in der Dispersion. Eine Suspension wird als stabil betrachtet, solange die Partikel in der Lösung getrennt existieren und keine Agglomerate über eine bestimmte Zeit bilden. Die relevante Zeitskala kann von einer zehntel Sekunde bis zu einigen Jahren, je nach Anwendungsfall, reichen [7]. Zur Bewertung der physikalischen Stabilität wird das Zetapotential verwendet. Dies kann durch die elektrostatische Abstoßung gleichsinnig geladener Partikel erklärt werden. Haben die Partikel ein hohes Nernstpotential, also eine große Ladungsdichte, führt das zu einer hohen elektrostatischen Abstoßung und damit zu einer hohen physikalischen Stabilität der Partikel. Eine wichtige Rolle für die Stabilität spielt auch die Partikelkonzentration und vor allem die Elektrolytkonzentration. Wie aus dem vorigen Kapitel bekannt ist, spielen bei ausreichender Annäherung der Partikel die Van-der-Waalschen-Kräfte eine tragende Rolle. Ist die Dicke der diffusen Schicht durch ausreichend hohe Ionenkonzentrationen reduziert, können sich die Partikel bis auf wenige Angström annähern. Bei diesen geringen Abständen spielen die elektrostatischen Abstoßungskräfte eine untergeordnete Rolle und die Van-der-Waalschen-Kräfte führen zu einer Agglomeration der Teilchen.

Die Partikel und die Elektrolytkonzentration müssen so gewählt werden, dass sich die Partikel in ausreichendem Abstand zueinander befinden. Entweder so weit, dass keine Wechselwirkungen stattfinden oder dass die Überlappung der diffusen Doppelschicht zweier Partikel einen bestimmten Grenzwert nicht überschreitet. Die Teilchen können sich nur so weit nähern, bis die elektrostatischen Abstoßungskräfte gleich die Teilchen bewegendes Kraft sind. Eine weitere Annäherung ist nicht mehr möglich und die Teilchen sind elektrostatisch stabil [6, 7].

### 2.4.5 Modell zur Dispersionsabscheidung

Die Entwicklung von Verfahren zur galvanischen Dispersionsabscheidung geht auf die 70er Jahre zurück, zunächst mit dem Ziel, die technische Anwendung der elektrophoretischen Abscheidung durch Kombination mit der Galvanotechnik zu erweitern. Alle Ansätze zur Modellierung der galvanischen Mitabscheidung von Partikeln stammen aus der Literatur der Bereiche Elektrochemie, Elektrophorese und Filtration. Erste Hypothesen betreffen die Adsorption von Partikeln auf einer Elektrode [7]. Diese wurden von Guglielmi übernommen und verfeinert. Celis, Fransaer, Verecken, Talbot und Lee [frühe 90-er] entwickelten alternative Modelle.

#### Modell von Guglielmi

Das 1972 von Guglielmi vorgestellte Modell beruht auf der Hypothese einer Partikeladsorption in zwei Stufen, einer schwachen physikalischen, gefolgt von einer starken elektrochemischen Adsorption. Zunächst soll ein Partikel bei noch vorhandener Umhüllung durch Moleküle und Ionen locker an die Elektrode gebunden sein (lockere Adsorption). Danach findet eine elektrochemische Reduktion von Ionen, die an das Partikel gebunden sind, statt (starke Adsorption), siehe Abb 22.

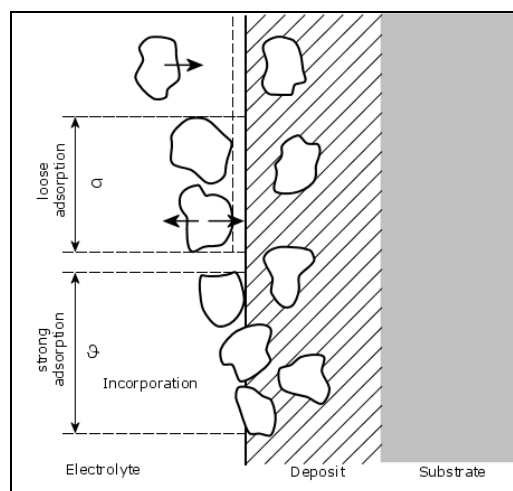


Abb. 22: Schichtaufbau einer Verbundschicht [7]

Für die lockere Adsorption wird eine Langmuir-Abhängigkeit zwischen Oberflächen- und Bad-Konzentration der Partikel angesetzt.

Der starke Adsorption wird als geschwindigkeitsbestimmend angenommen. Eine experimentelle Validierung des Modells fand statt. Einwände betrafen die Notwendigkeit weitere wichtige Prozessparameter empirisch zu berücksichtigen, wie Typ, Größe und Vorbehandlung der Partikel, Zusammensetzung, Temperatur und pH-Wert des Bades sowie die Hydrodynamik [6, 7].

## 2.5 Grundlagen der Nickelabscheidung

Mit dem Abscheidungsmechanismus selbst haben sich schon viele Autoren beschäftigt und auch verschiedene Ansätze verfasst. Ich möchte den Ansatz von Bockris näher erläutern [8, 26]:

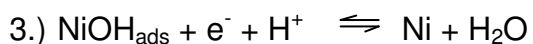
Bockris beschreibt, dass vor der eigentlichen zweistufigen Entladung ein Hydrolyseschritt erfolgt und das gebildete Monohydroxynickelaquion an der Oberfläche adsorbiert wird.



Danach folgt die geschwindigkeitsbestimmende Ein-Elektronen-Reduktion des Nickelhydroxidions zum Nickel(I)hydroxid.



Der letzte Schritt ist die zweite Ein-Elektronen-Reaktion des Nickel(I)hydroxids zum Nickel.



Da das Element Nickel ein negatives Redoxpotential besitzt, ist dessen Abscheidung immer mit einer begleitenden Wasserstoffentwicklung verbunden.

Dies hat zur Folge, dass sich der Wasserstoff ins Metallgitter einbaut und zu einer Wasserstoffversprödung führt. Des Weiteren wird deutlich die Stromausbeute gesenkt. Beim Nickel ist außerdem die starke Abhängigkeit der Stromausbeute vom pH-Wert und der Temperatur zu berücksichtigen.

Dabei steigt die Stromausbeute mit steigender Temperatur deutlich an. Bei 20 °C liegt die Ausbeute noch bei 40 % und bei 50 °C zwischen 90-95 %.

Der pH-Wert von Standard-Nickelelektrolyten, wie zum Beispiel des Watts-Nickelelektrolyten, liegt zwischen pH 4,5 bis 5,5. Der pH-Wert wird mit einem Boratpuffersystem konstant gehalten. Dadurch ist die maximal mögliche Stromausbeute von 95 % gewährleistet, es fällt kein  $\text{Ni(OH)}_2$  aus und macht den Elektrolyt unbrauchbar [26, 27].

Des Weiteren haben der pH-Wert und die Abscheidungsstromdichte einen starken Einfluss auf die Vorzugsorientierung der Nickelschicht. Die bevorzugte Wachstumsrichtung der Nickelkristallite ist entlang der  $\{100\}$ -Netzebene. Eine Änderung dieser Texturierung hin zur  $\{211\}$ - oder  $\{110\}$ -Netzebene ist vor allem von der spezifischen Adsorption von  $\text{NiOH}^+$  und atomar adsorbierten Wasserstoff ( $\text{H}_{\text{ads}}$ ) an der Grenzfläche abhängig. Da das Vorhandensein von  $\text{NiOH}^+$  vom pH-Wert der Grenzschicht abhängig ist, wird dessen Adsorption durch die Wasserstoffreduktion begünstigt (siehe Abb. 23). Durch die Zunahme der Konvektion des Elektrolyten kommt es zu einer Steigerung des Transports der Wasserstoffionen. Die Reduktion des Wasserstoffs an der Elektrode nimmt zu und die Stromausbeute sinkt. Daraus resultiert ein Anstieg des pH-Wertes in der Diffusionsschicht vor der Elektrodenoberfläche, was eine Texturänderung in Richtung zur  $\{211\}$ - bzw.  $\{110\}$ -Netzebene zur Folge hat [28].

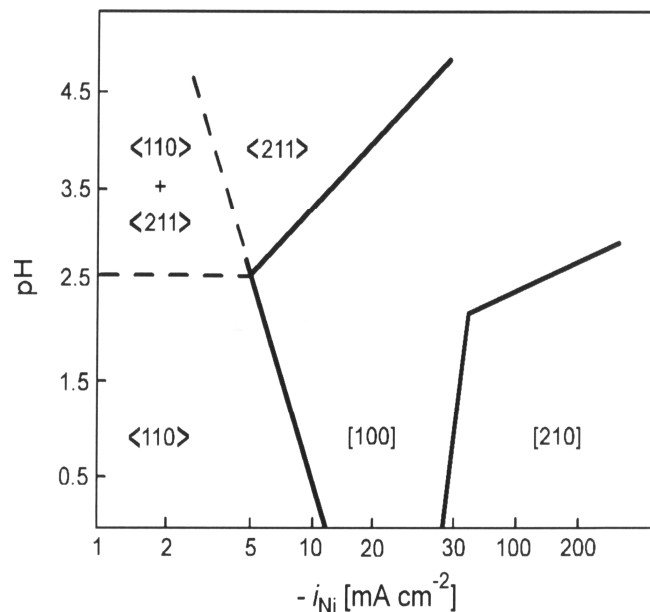


Abb. 23: Vorzugsorientierungen in Abhängigkeit des pH-Wertes bei der Nickel-Abscheidungen, ohne Magnetfeld, aus Watts-Elektrolyt [29]

Zusammensetzung Watts-Nickelelektrolyt:

- 240 g/l  $\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$
- 30 g/l  $\text{H}_3\text{BO}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
- 45 g/l  $\text{NiCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
- 0,5 g/l Na - Laurylsulfat

### 2.5.1 Abscheidung von Nickelschichten mit $\text{Al}_2\text{O}_3$ und SiC Partikeln

Die elektrochemische Abscheidung einer Verbundschicht aus einem sauren Ni-Elektrolyten mit SiC-Partikeln auf unlegiertem Eisen wurde schon in [8] untersucht. Im Vordergrund stand die Einbaurate der SiC-Partikel in die Schicht.

Hierbei wurde festgestellt, dass mit steigender Stromdichte und einer höheren Konzentration SiC-Partikel im Elektrolyten die Einbaurate in Volumenprozent angewachsen ist. Die Eigenschaften, wie Härte- und Abnutzungswiderstand, waren im Vergleich mit denselben Eigenschaften des unbehandelten Substrats signifikant besser. Es scheint sinnvoll, den Abnutzungsgrad durch Abscheiden von Verbundmaterialien wie Ni mit SiC-Partikeln zu verbessern, anstatt die übliche Wärmebehandlung oder die Addition von teuren Legierungselementen zu verwenden.

Die galvanische Abscheidung von dispersionsgehärteten Nickelfilmen mittels  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Partikeln wurde ebenfalls in [8] untersucht. Es wurde ein gerührtes Watts-Nickelbad mit einem pH-Wert zwischen 2,5 und 4,5 verwendet.

Die eingebetteten Partikel unterdrücken das Korn-Wachstum zum größten Teil während der Wärmebehandlung bei höheren Temperaturen. Die partikelverstärkten Ni-Filme zeigen eine bemerkenswerte Verbesserung der Härte wegen der Kornstabilisation und Verteilung, die durch die Aluminiumoxidpartikel hervorgerufen werden.

### 2.5.2 Einfluss des Magnetfeldes auf die Nickelabscheidung

Bei der Untersuchung des Effektes eines Magnetfeldes auf die Nickelabscheidung wurde beobachtet, dass diese einen Einfluss auf die Oberflächenmorphologie und die Textur der Nickelschicht hat. Devos und Chopart [28] haben festgestellt, dass die Texturänderung aus der Hemmung der Nickel-Elektrokristallisation resultiert. Die

Hemmung ist bedingt durch die Steigerung des Masse-Transports der  $H^+$ -Ionen durch das überlagerte Magnetfeld. Ursache der Strukturänderung sind also Konvektionsphänomene durch den vermehrt entstandenen Wasserstoff.

Durch die Steigerung des Transports der Wasserstoffionen nimmt die Reduktion des Wasserstoffs an der Elektrode zu und die Stromausbeute sinkt. Daraus resultiert eine Zunahme des pH-Wertes direkt in der Diffusionsschicht. Die Änderungen der Textur bei verschiedenen Magnetfeldstärken und Zusätzen von 2-Butine-1,4-diol, sind in der folgenden Tabelle 3 aufgeführt.

Spannung [V]		-0,7	-0,8	-0,9	-1,0	-1,1
Ruhender Wattselektrolyt, zusatzfrei	B = 0	-----W {211} + W {100}-----			-----VS {100}-----	
	B ≠ 0	-----M {211}-----		-W {100}-	-----VS {100}-----	
Ruhender Wattselektrolyt + BD	B = 0	-----M {211}-----		-W {100}-	-----S {100}-----	
	B = 0,3T	-----W {110} + W {100}-----				
	B = 0,6T	-----M {110}-----				
	B = 0,9T	-----S {110}-----				
Wattselektrolyt + BD RDE	B = 0	-----S {110}-----				

Tab. 3 : Vorzugsorientierungen abgeschiedener Nickelschichten aus einem Wattselektrolyten bei 30 °C mit variierenden Abscheidungsbedingungen; BD =  $5 \times 10^{-3}$  M 2-Butine-1,4-diol; VS = very strong, S = strong, M = medium, W = weak [28]

In der Tabelle 3 ist zu sehen, dass die Vorzugsorientierung bei dem zusatzfreien Elektrolyten mit steigender Spannung in Richtung der {110}-Netzebene zu finden ist. Bei dem Elektrolyt mit Butine-1,4-diol als Zusatz, ist sowohl mit Magnetfeld, als auch ohne Magnetfeld, eine Textur in Richtung der {110}-Netzebene vorhanden.

### 3 Versuchsdurchführung

#### 3.1 Aufbau des Magnetsystems

Für die Untersuchung des MHD-Effektes wurde ein an der TU Ilmenau vorhandener cryogenfreier Hochfeldmagnet (CFM, Abb.24) der Firma CRYOGENIC LIMITED London verwendet. Dieser verfügt über einen Arbeitsraum bzw. einer warmen Bohrung mit einem Durchmesser von  $\varnothing 30$  cm und einer Länge von  $l=40$  cm. In diesem Magnetsystem kann in der Mitte ein nahezu homogenes Magnetfeld generiert werden, mit bis zu stufenlos einstellbaren Flussdichten von 5 Tesla. Der Magnet selbst ist um  $90^\circ$  schwenkbar, um die warme Bohrung sowohl senkrecht als auch waagerecht ausrichten zu können. Durch das Kippen des Magneten ändert sich auch die Richtung des Magnetfeldes, wie der folgenden Abb. 24 zu entnehmen ist.

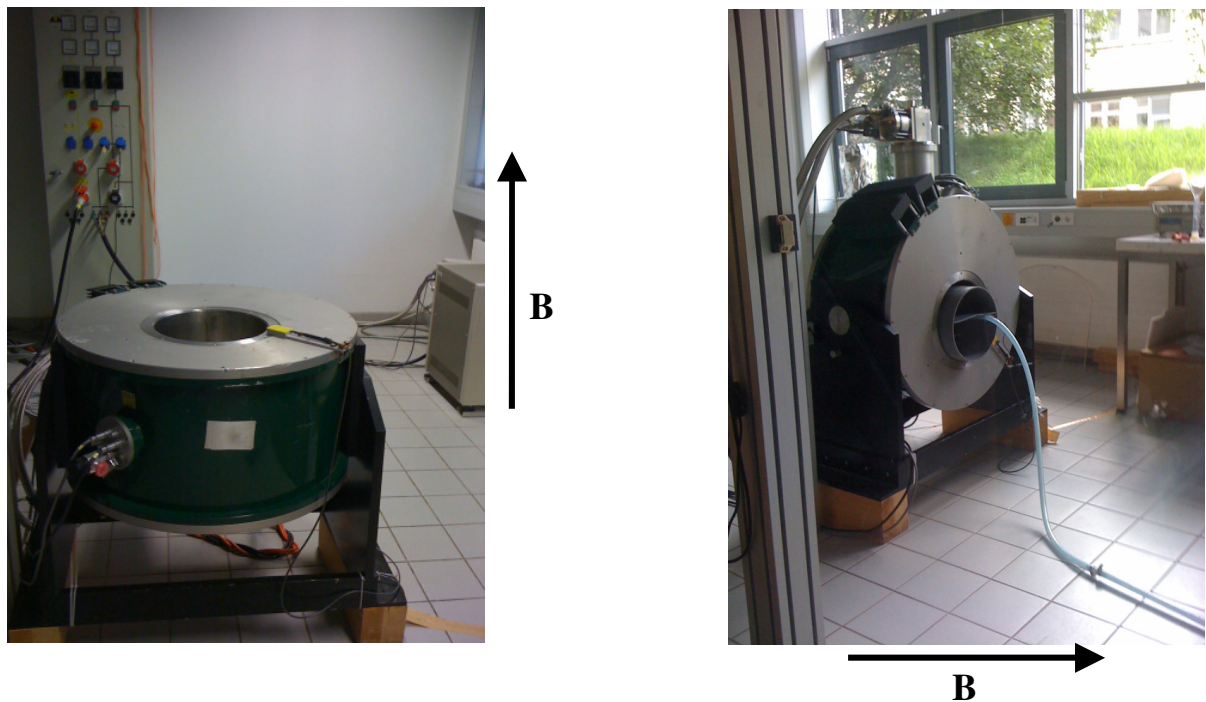


Abb. 24: CFM in vertikaler und horizontaler Ausrichtung des Magnetfeldes, mit eingebauter RDE (re)

Wie im rechten Bild ersichtlich, befindet sich das Rotationssystem in einem PP-Rohr innerhalb der warmen Bohrung. Der genaue Aufbau des Rotationssystems ist dem nachfolgenden Kapitel zu entnehmen.

Die Bedienung des Hochfeldmagneten erfolgte rechnergestützt oder manuell am Power Supply (Abbildung 25). Dabei war besonders darauf zu achten, dass die Temperatur am Switch beim Rampen ca. 11 K nicht überstieg (normale Arbeitstemperatur 5 – 6 K).



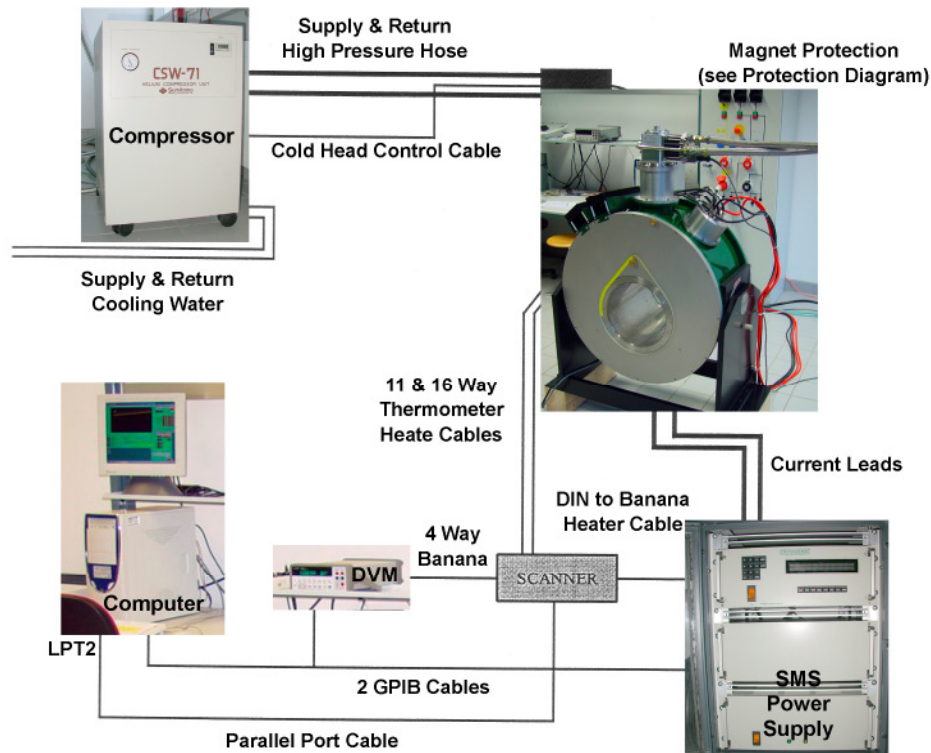


Abb. 25: Schema des Magnetsystems

### 3.2 Aufbau des Rotationsantriebes zur Anwendung im Hochfeldmagneten

Um die Einflüsse des Magnetfeldes auf die Abscheidung an einer rotierenden Scheibenelektrode zu untersuchen war es notwendig einen Antrieb zu konstruieren, der im Hochfeldmagneten einsetzbar ist. Diesen Antrieb zu entwickeln war die Aufgabe der Studienarbeit [30]. Die Funktionsfähigkeit und die Reproduzierbarkeit der Messwerte wurden ebenfalls in der Studienarbeit nachgewiesen. Der Antrieb selbst musste noch in das Magnetsystem eingebaut werden. Dies geschah, wie in Abb. 24 dargestellt, indem der gesamte Antrieb in ein Polypropylenrohr eingebaut wurde. Hierbei klebt man einzelne Kunststoffplatten in das Rohr, damit die einzelnen Antriebselemente daran befestigt werden konnte. Das Aussehen der einzelnen Bauteile und des gesamten Antriebssystems sind der nachfolgenden Abb. 26 zu entnehmen. Der Vorteil dieser Konstruktion ist, dass man trotz vorhandener Flexibilität im Transport immer einen konstanten Versuchsaufbau hinsichtlich der Positionierung der elektrochemischen Messzelle in den 3 Raumkoordinaten hat.

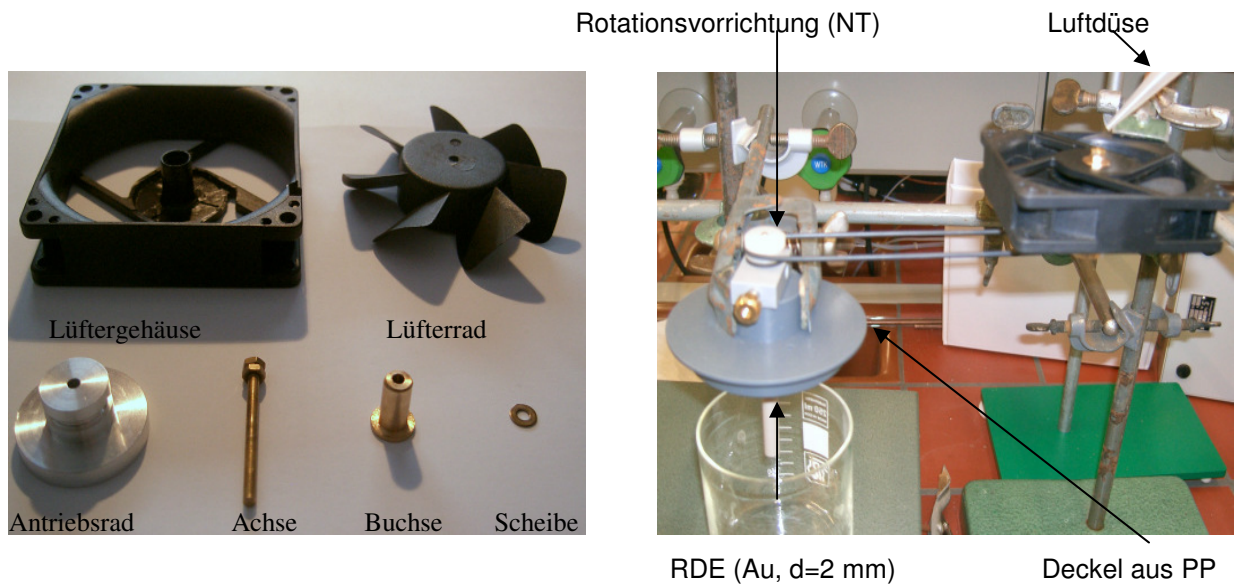


Abb. 26: Konstruktionselemente für Rotationsantrieb (li), gesamter Rotationsantrieb (re) [30]

Das im linken Bild dargestellte Lüfterrad besteht hier noch aus Aluminium. Bei erster Inbetriebnahme des Rotationssystems bei eingeschaltetem Magneten war es nicht möglich eine Rotation hervorzurufen. Der Grund hiervor besteht darin, dass sich in bewegten metallischen Teilen im Magnetfeld Wirbelströme bilden und die Bewegung abbremsten. Deshalb wurde ein Antriebsrad aus Kunststoff gefertigt. Die Achse und die Buchse bestehen aus Bronze und hemmen demnach auch die Rotation. Allerdings ist die Hemmung hier von Vorteil, da sie so gering ist, dass dadurch bei eingeschaltetem Magnetfeld geringere Drehzahlen zu realisieren sind. In der nachfolgenden Zeichnung ist dargestellt, wie das Magnetfeld zum elektrischen Feld angeordnet ist.

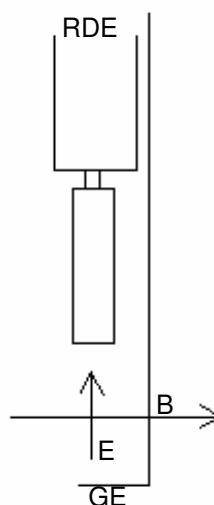


Abb. 27: Schematische Darstellung der Rotationsvorrichtung der Firma Metrohm und Anordnung im Magnetfeld

An der Rotationsvorrichtung für die Scheibenelektrode (NT) der Firma Metrohm selbst mussten keine Veränderungen vorgenommen werden, da alle Bestandteile aus Edelstahl, Gummi oder PTFE bestehen und diese nicht ferromagnetisch sind. Die Elektrodenoberfläche hat einen Durchmesser von 2 mm und die Länge der Scheibenelektrode beträgt 60 mm. Damit sind die Abmessungen klein genug, um in den Magneten eingebaut zu werden. Als Gegenelektrode wurde eine Platinelektrode mit einer quadratischen Fläche von 1 cm<sup>2</sup> verwendet. Die Stromübertragung der Rotationseinrichtung auf die Scheibenelektrode erfolgt über einen Schleifkontakt. Das stellt kein Hindernis zur Anwendung im Magnetfeld dar.

Durch diesen Versuchsaufbau ist gewährleistet, dass das elektrische Feld exakt senkrecht zum magnetischen Feld ausgerichtet ist. Dadurch hat die Lorentzkraft ihren Maximalwert. Die Drehzahlmessung erfolgte mittels Handtachometer PCE-DT 62 von der Firma PCE Group.

### ***3.3 Zellen zur Bestimmung der Hydrodynamik***

Zur Bestimmung der Magnetohydrodynamik und deren Einflussfaktoren wurden Grenzstrommessungen durchgeführt. Diese Messungen erfolgten an einem Standard-Redoxelektrolyten (K<sub>3</sub>/K<sub>4</sub>) bei Raumtemperatur. Um solche Messungen durchzuführen, mussten die Besonderheiten der Abscheidung unter einem Magnetfeld berücksichtigt werden. Die Messzellen durften keine ferromagnetische Materialien enthalten, die Abmessung der warmen Bohrung nicht überschreiten und es musste ein ausreichend großer Abstand zwischen Messzelle und Potentiostat bestehen. Untersucht wurden vor allem der Geometrie- und der Volumeneinfluss des MHD-Effektes. Die Zellen wurden in der Mitte der warmen Bohrung angeordnet. Damit immer die gleiche Ausrichtung der Zellen gewährleistet ist, wurden Platten aus Polystyrol in die vertikal ausgerichtete warme Bohrung gelegt. In die Platten wurde die Außenkontur der Zellen geschnitten. Somit war, trotz ständigen Wechsels der Zellen, immer die gleiche Zellposition gegeben. Außerdem wird eine Zelle zur Untersuchung des Einflusses starker Magnetfelder auf die Nickel- und Nickeldispersionsabscheidung benötigt. Nachfolgend sind diese Zellen beschrieben.

### 3.3.1 Zellen zur Bestimmung des Volumeneinflusses der Hydrodynamik

Um die Einflüsse des Elektrolytvolumens auf die Hydrodynamik, die durch das Magnetfeld verursacht wird zu untersuchen, war es notwendig, verschiedene Messzellen zu entwerfen und bauen zu lassen. Im Vordergrund stand hierbei, dass die Messzellen alle die gleiche Geometrie besitzen, aber unterschiedliche Volumina. Des Weiteren durften die Zellen natürlich keine ferromagnetischen Materialien enthalten. Es wurden 3 Zellen gefertigt und eine schon vorhandene Zelle genutzt. Die fertige Zelle hat Frau Petzoldt [11] in Ihrer Diplomarbeit verwendet. Sie besteht aus PVC-Halbzeug und hat einen Außendurchmesser von 5 cm. Der quadratische Zellenraum hat eine Seitenlänge von 2,5 cm und eine Tiefe von 7 cm. Die drei übrigen Zellen wurden ebenfalls aus PVC gefertigt und besitzen quadratische Zellenräume mit den Seitenlängen von 1,2 cm, 1,8 cm und 3,5 cm. Die Tiefe der einzelnen Zellen beträgt ebenso 7 cm. Zur Kontaktierung der Elektroden wurden in die Zellen Messingstäbe mit einem M4 Gewinde eingeklebt. Diese Gewindestäbe befinden sich genau in der Mitte der Zellkanten, damit die Elektroden zentral angeordnet sind. Die Anordnung der Elektroden sind der folgenden Abb. 29 zu entnehmen. Durch Messingmuttern wurden die Elektroden mit den entsprechenden Zuleitungen fixiert. Die Zuleitungen haben eine Länge von 8 Metern, damit die Elektroden mit dem außerhalb des Magnetsystems stehenden Potentiostaten PG 310 verbunden werden können. Als Elektrodenmaterial dienten massive Goldelektroden, wobei die Arbeitselektrode mit Abdecklack auf die Fläche von 1 cm<sup>2</sup> beschränkt wurde. Das Aussehen der Zellen, der Elektroden sowie der Elektrodenanordnung sind der folgenden Abb. 28 zu entnehmen.



Abb.28: Goldelektroden (li); quadratische Messzellen; Kantenlänge; 3,5; 2,5; 1,8; 1,2 (re)

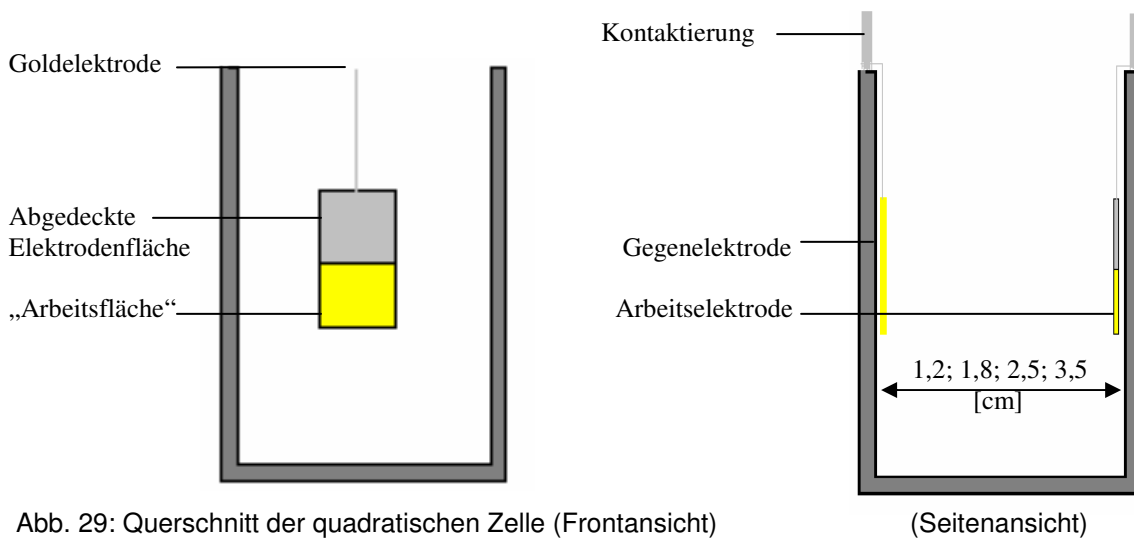


Abb. 29: Querschnitt der quadratischen Zelle (Frontansicht)

(Seitenansicht)

### 3.3.2 Zellen zur Bestimmung des Geometrieinflusses der Hydrodynamik

Zur Bestimmung des Geometrieinflusses auf die durch das Magnetfeld verursachte Hydrodynamik mussten verschiedene Zellen gefunden bzw. konstruiert werden. Die Voraussetzung war, dass bei unterschiedlicher Geometrie gleiche Volumina benutzt werden konnten. Die Zellen wurden so gewählt, dass alle ein Fassungsvermögen von mindestens 30 ml besitzen. Außerdem mussten die Abmaße so groß sein, dass die massiven Goldelektroden Anwendung finden konnten.

Als Messzellen wurden ein 50 ml Becherglas, die quadratische Zelle (Petzoldt) mit einer Kantenlänge von 2,5 cm und eine rechteckige Glaszelle mit den Abmaßen von  $l=9,5$  cm und  $b=3,5$  cm verwendet. Wobei die Elektroden bei der Glaszelle sowohl an der langen als auch an der kurzen Seite befestigt wurden. Die Fixierung der Elektroden erfolgte mittels Kupferklammern. Eine Ansicht der verschiedenen Zellen ist der nachfolgenden Abbildung 30 zu entnehmen.



Abb. 30: quadratische Zelle, Becherglas, Glaswanne



### 3.3.3 Zelle zur Herstellung der Nickel- und Nickeldispersionsschichten

Beim Abscheiden von Nickelschichten ist es aufgrund der Stromausbeute notwendig, den Elektrolyten zu temperieren. Deshalb wurde eine im Fachgebiet vorhandene, doppelwandige Glaszelle mit einem Fassungsvermögen von mindestens 400 ml verwendet. Zu der Glaszelle wurden 5 m lange Zuleitungen notwendig, da der dazugehörige Thermostat außerhalb des Magnetsystems aufgestellt werden musste. Außerdem wurden diese Zuleitungen isoliert, damit der Wärmeverlust über diese Distanz möglichst gering gehalten wird. Um einen Wasserverlust des Elektrolyten durch Verdunsten zu vermeiden, wurde für die Zelle ein einfacher Deckel aus PMMA mit zwei Durchführungen für die elektrischen Leitungen gefertigt. In der nachfolgenden Abb. 31 sind die Zelle und der Thermostat dargestellt, wobei der Thermostat nur für das Photo vor den Magneten platziert wurde.



Abb. 31: Thermostat und doppelwandige Glaszelle

Da das Anodenmaterial aus Nickel besteht und deshalb durch das Magnetfeld sehr starken Kräften ausgesetzt ist, musste eine spezielle Elektrodenhalterung aus PMMA benutzt werden. Der Elektrodenabstand betrug 5 cm. Aus Sicherheitsgründen wurde ab einer Feldstärke von 3 T nur vernickelte Messingbleche als Anode verwendet, da

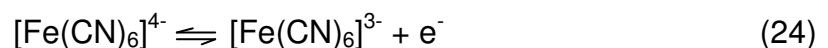
diese einen weniger ausgeprägten Ferromagnetismus besitzen. Die Nickelschicht hatte eine Schichtdicke von 20 µm. Nach jeder Abscheidung wurde ein neues vernickeltes Blech genutzt. Das Aussehen der Halterung ist der folgenden Abb. 32 zu entnehmen.



Abb. 32: Elektrodenhalterung

### 3.4 Redoxelektrolyt

Als Bestandteile wurden Kaliumhexacyanoferrat (III) ( $K_3$ ) und Kaliumhexacyanoferrat (II) ( $K_4$ ) verwendet, wobei erwähnt werden muss, dass die interne Bezeichnung im Fachgebiet Elektrochemie und Galvanotechnik der TU Ilmenau  $K_3/K_4$ -Elektrolyt lautet. Dieser Elektrolyt wird deshalb verwendet, weil es sich hier um ein homogenes Redoxsystem handelt, was bedeutet, dass an der Elektrode nur der Elektronenübergang erfolgt:



Das hat den Vorteil, dass auf der Kathodenoberfläche keine metallische Abscheidung stattfindet. Die Oberfläche wird somit nicht durch jegliche Art von Schichten verändert und die Strömungsverhältnisse bleiben konstant. Des Weiteren ist zu beachten, dass der fertige Elektrolyt dunkel aufbewahrt werden muss, da er sich unter Lichteinfall zersetzt und unter Lufteinwirkung  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  bildet.

Hergestellt wurde ein Standard  $K_3/K_4$ -Elektrolyt mit der Soll-Zusammensetzung:

- 0,2 mol/l NaOH
- 0,2 mol/l  $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$
- 0,2 mol/l  $K_3[Fe(CN)_6]$

Der Zusatz von NaOH dient als Leitelektrolyt, damit der Ionentransport durch Migration fast vollständig verhindert wird.

Zur Sicherstellung dass sich der Elektrolyt während der Messzeit nicht verändert, wurden vor der ersten und nach der letzten Messung Grenzstrommessungen an einer RDE, unter konstanten Bedingungen, durchgeführt. Das bedeutet, wenn der Elektrolyt immer die selben Grenzströme liefert kann man sicher sein, dass alle Versuche unter konstanten Bedingungen hinsichtlich der Elektrolytkonzentration stattfanden. Die Messungen erfolgten an einer rotierenden Goldelektrode mit einem Durchmesser von 3 mm und einer Drehzahl von 525 Umdrehungen pro Minute. Die Ansatzvorschrift und die Analyse der Konzentration der einzelnen Elektrolytbestandteile sind im Anhang aufgeführt.

### **3.5 Nickel und Nickeldispersionselektrolyt**

Um den Einfluss des Magnetfeldes auf die Nickelabscheidung zu untersuchen, mussten verschiedene Nickelelektrolyte hergestellt werden. Neben Änderung der Stromdichte und der Feldstärke, sollte auch der Einfluss von organischen Zusätzen und der Partikelzusatz untersucht werden. Deshalb wurden 5 verschiedene Elektrolyte hergestellt und alle unter den folgenden Arbeitsbedingungen abgeschieden.

Arbeitsbedingungen:

- $T = 55 \pm 2 \text{ } ^\circ\text{C}$
- $j = 2, 4, 6 \text{ A/dm}^2$
- $B = 1, 2, 3, 4 \text{ T}$

Elektrolytvarianten

V 1: Standard-Watts-Elektrolyt (GE)

- 240 g/l  $NiSO_4 \cdot 7H_2O$
- 30 g/l  $H_3BO_3 \cdot 6H_2O$



- 45 g/l  $\text{NiCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
- 0,5 g/l Na - Laurylsulfat

## V 2: GESA

- 240 g/l  $\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$
- 30 g/l  $\text{H}_3\text{BO}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
- 45 g/l  $\text{NiCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
- 0,5 g/l Na - Laurylsulfat
- 2 g/l Saccharin
- 2 g/l ALS

## V 3: GESA, PPS, HBOPS

- 240 g/l  $\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$
- 30 g/l  $\text{H}_3\text{BO}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
- 45 g/l  $\text{NiCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
- 0,5 g/l Na - Laurylsulfat
- 2 g/l Saccharin
- 2 g/l ALS
- 200 mg/l HBOPS
- 100 mg/l PPS

Die letzten 2 Elektrolyte sind Nickeldispersionselektrolyte, dem SiC- oder  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Partikel zugegeben wurden. Beide sind mit dem Dispergiermittel „Melpers“ stabilisiert. Zum Dispergieren kam der Dispergierstab „Micra“ zum Einsatz

## V 4: GESA, SiC

- 240 g/l  $\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$
- 30 g/l  $\text{H}_3\text{BO}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
- 45 g/l  $\text{NiCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
- 0,5 g/l Na - Laurylsulfat
- 2 g/l Saccharin
- 2 g/l ALS
- 20 g/l SiC (150 nm)
- 5,4 g/l Dispergiermittel Melpers

V 5: GESA,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 

- 240 g/l  $\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$
- 30 g/l  $\text{H}_3\text{BO}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
- 45 g/l  $\text{NiCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
- 0,5 g/l Na-Laurylsulfat
- 2 g/l Saccharin
- 2 g/l ALS
- 20 g/l  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (15 nm)
- 5,4 g/l Dispergiermittel Melpers

Da die  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Partikel sehr klein sind, neigen sie zur Agglomeration. Die Agglomerate sind etwa 120-170 nm groß [36]. Die Abscheidung der 10  $\mu\text{m}$  starken Nickel- und Nickeldispersionsschichten erfolgten auf einem 2,5 cm  $\cdot$  2,5 cm großen Messingsubstrat.

### **3.6 Aufnahme der Stromdichte – Potential – Kurven**

Die Messung der Stromdichte-Potential-Kurven (SPK) wurde mit dem Potentiostat PG 310, der Fa. HEKA Elektronik Dr. Schulze GmbH durchgeführt. Die Aufnahme der SPK erfolgt potentiostatisch, was bedeutet, dass bei einem vorgegebenen Potential der sich einstellende Strom gemessen wird. Gemessen wurde anstatt mit der sonst üblichen 3-Elektrodenanordnung (Arbeits-, Gegen- und Bezugs-Elektrode) nur mit einer 2-Elektrodenanordnung (Arbeits- und Gegenelektrode). Bei der 2-Elektrodenanordnung ist die Gegenelektrode gleichzeitig die Referenzelektrode. Der Unterschied der beiden Messanordnungen besteht darin, dass bei der 3-Elektrodenanordnung der elektrische Widerstand zwischen Arbeitselektrode und Bezugs-elektrode sehr klein gehalten wird, da die Bezugselektrode den Abstand von 2 mm zur Arbeitselektrode nicht überschreiten sollte. Diese Eigenschaft ist für die Messung der Grenzstromes nicht von Bedeutung.

Für die Auswertung wurden katodische Stromdichte-Potential-Kurven in einem Potentialbereich von 0 bis -1,5 V aufgenommen. Der über einen breiten Potentialbereich konstant verlaufende Strom kennzeichnet den Diffusionsgrenzstrom des Redoxelektrolyten. Da in dieser Arbeit auch die Kombination aus rotierender

Scheibenelektrode und Magnetfeld erfolgt, wurde hier nicht nur die Feldstärke verändert, sondern auch die Drehzahl. Gemessen wurde an einer RDA aus Gold mit 2 mm Durchmesser und mit Drehzahlen in einem Bereich von 100 bis 2000 Umdrehungen pro Minute, sowie in Ruhe. Als Gegen- und Referenzelektrode wurde eine Platinelektrode mit 1 cm<sup>2</sup> Fläche verwendet. Des Weiteren erfolgt die Aufnahme der SPK an einer Goldelektrode mit 1 cm<sup>2</sup> Fläche (vgl. Abb.29), um den Geometrie-, den Volumen- und den Einfluss der Magnetfeldstellung zu bestimmen. Als Gegen- und Referenzelektrode wird ebenfalls eine Goldelektrode verwendet.

### **3.7 Schichtanalyse**

Die Nickelschichten, die mit den unter 3.5 hergestellten Elektrolyten abgeschieden wurden, sind hinsichtlich dem Partikelgehalt, Texturierung, Schichtdicke, Schichtverteilung, C- und S-Gehalt untersucht wurden. Dafür erfolgte die Anwendung der in den nachfolgenden Kapiteln beschriebenen Methoden.

#### **3.7.1 Glimmentladungsspektroskopie**

Die Glimmentladungsspektroskopie (engl. Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy, GDOES) bezeichnet ein spektroskopisches Verfahren zur quantitativen und qualitativen Analyse von Metallen und anderen, auch nicht-metallischen Feststoffen. In der Galvanotechnik wird diese Analysemethode genutzt, um Tiefenprofilanalysen an elektrolytisch abgeschiedenen Schichten durchzuführen. Hierbei erfolgt die Bestimmung aller in der Schicht vorhandenen Elemente, inklusive Wasserstoff und daraus resultiert der Schichtaufbau.

Grundlage der Glimmentladungsspektroskopie ist eine Gasentladungslampe als Zerstäubungs- und Anregungsquelle, in der die Probe durch Argonionen annähernd planparallel abgesputtert wird. Der Sputterprozess und die Anregung erfolgt wie in Abbildung 33 dargestellt:

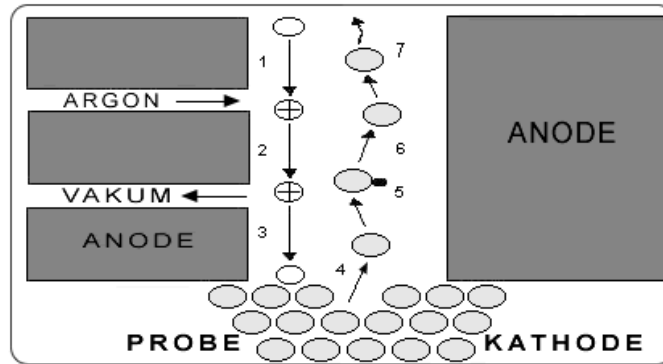


Abb. 33: Sputterprozess [33]

Argonteilchen werden durch Anlegen einer Gleichspannung ionisiert (1) und aufgrund der Potentialdifferenz auf die als Kathode geschalteten Probe beschleunigt (2, 3). Dadurch werden Probeteilchen abgesputtert und im Plasma v.a. durch Elektronenstoß (5) angeregt (6). Die ausgesendeten Lichtquanten werden in einem optischen Emissionsspektrometer analysiert (7). Die Fläche des Abtrages hängt vom gewählten Anodendurchmesser ab, der in der Regel 2,5 mm oder 4 mm beträgt. Die Lichtquanten werden durch eine Linse auf ein holographisches Gitter abgebildet. Die Trennung der Wellenlängen erfolgt mit einer optischen Anordnung auf einem Rowlandkreis. Es ist somit möglich, die charakteristischen Spektrallinien aller Elemente gleichzeitig zu messen. Wird die Messung zudem zeitaufgelöst mit Hilfe eines Computersystems durchgeführt, so können die Konzentrationsveränderungen aller vorliegenden Elemente entlang der Tiefenachse, durch eine Schicht, erfasst werden [31, 33].

### 3.7.2 Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)

Mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzanalyse ist es möglich quantitative und qualitative Informationen, welche Elemente mit welcher Konzentration in der Probe enthalten sind, zerstörungsfrei zu messen. Der Detektor des RF-Gerätes empfängt die Signale und das Gerät stellt sie dar in Form eines Spektrums. Aus der Spektrenauswertung folgen die Schichtdicke und die Elementkonzentration jeder Schicht. Die RFA nutzt die charakteristische Röntgenstrahlung der Elemente zu deren Identifikation aus. Die von der Röntgenröhre erzeugte und auf die Probe gerichtete primäre Strahlung kann aus einer Elektronenschale der Atome des Probenmaterials ein Elektron herausschlagen. In die dadurch frei gewordene Stelle „fällt“ aus energetischen Gründen ein Elektron einer weiter außen liegenden Schale.

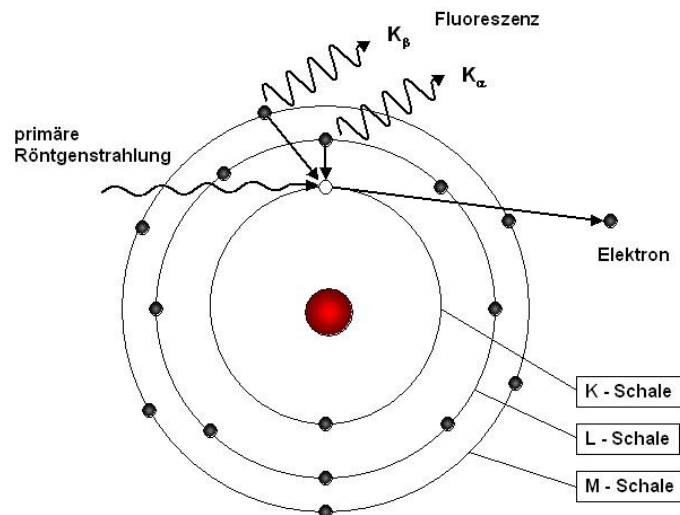


Abb. 34: Entstehung der Röntgenfluoreszenzstrahlung [31]

Bei diesem Platzwechsel wird vom Atom eine Strahlung mit einer für das Element charakteristischen Energie ausgesandt. Diese von der Probe ausgehende Röntgenfluoreszenz-Strahlung gelangt in den Detektor und liefert der nachfolgenden Elektronik Impulse, deren Höhe der Energie der RF-Strahlung entsprechen. Die Verteilung dieser Impulse über die Energie ist das Röntgenfluoreszenz-Spektrum, aus dem man die Messwerte berechnen kann. Grundlage dieser Berechnung ist das Modell der Wechselwirkung der Strahlung mit der Materie. Bei optimalen Messbedingungen kann bei der Schichtdickenanalyse mittels Röntgenfluoreszenzstrahlung mit einer Messgenauigkeit von  $\pm 1\%$  gerechnet werden. Die Genauigkeit der Messung wird vor allem durch die Messzeit bestimmt, für die in der Literatur Werte zwischen 3 und 30 Sekunden angegeben werden [31].

Mit dieser Untersuchungsmethode wurde ein komplettes Schichtdickenprofil erstellt, in dem die gesamte Probe abgerastert wurde. Insgesamt wurden an den 6,25 cm<sup>2</sup> großen Nickelflächen 9 Messpunkte aufgenommen, mit 3 Punkten in der Breite und 3 Punkten in der Länge. Dadurch hat man ein komplettes Profil der Schichtdickenverteilung erzeugt [31, 32, 11].

### 3.7.3 Röntgenbeugungsdiagramme XRD

Durch die Beugung von Röntgenstrahlen am Kristallgitter entstehen Röntgeninterferenzen. Diese Interferenzen können zur Ermittlung der Kristallstruktur verwendet werden. Nach BRAGG kann die Beugung der Röntgenstrahlen auch als

Reflexion an einzelnen Netzebenen  $\{hkl\}$  des Kristallgitters beschrieben werden.

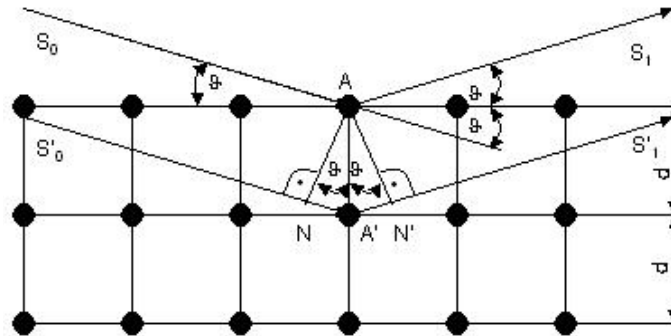


Abb. 35.: Beugung der Röntgenstrahlen an den Netzebenen des Kristallgitters [31]

Der Gangunterschied  $\overline{NA'} + \overline{A'N'}$  zwischen den Strahlen  $S_1$  und  $S'_1$ , die an zwei im Abstand  $d$  voneinander entfernten parallelen Netzebenen des Kristallgitters unter dem Beugungswinkel reflektiert werden, beträgt:

$$\overline{NA'} + \overline{A'N'} = 2 \cdot d \cdot \sin \vartheta \quad (25)$$

Er muss, damit durch Interferenz Verstärkung auftritt, ein ganzzahliges Vielfaches  $n$  der Wellenlänge  $\lambda$  betragen. Die Beugung der Röntgenstrahlen am Kristallgitter kann somit durch den als BRAGGsche Gleichung bekannten Zusammenhang:

$$n\lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \vartheta \quad (26)$$

beschrieben werden.

Je nach Intensität der Peaks kann man durch Berechnung des Texturgrades nach Gl. 27, die Vorzugsorientierung der betreffenden Stoffe bestimmen, da die gemessenen Intensitäten von den Standardintensitäten nach der PDF-Datei (Powder Diffraction File) abweichen.

$$TC_{i_{\{hkl\}}} = \frac{\frac{I_{\{hkl\}}}{I_{\{hkl\}}^0}}{\frac{1}{k} \sum_{i=1}^k \frac{I_{i_{\{hkl\}}}}{I_{i_{\{hkl\}}}^0}} \quad (27)$$

$TC_i \rightarrow 0$  keine Kristallite(Körner) sind in dieser Richtung vorhanden

$TC_i \rightarrow 1$  keine Textur vorhanden

$TC_i \rightarrow k$  ausgeprägte Textur in Richtung dieser Netzebene

$TC_i < k > 1$  Netzebene bevorzugt texturiert

Die Aufnahme der Röntgenbeugungsdiagramme mit dem Röntgendiffraktometer D-5000 der Firma Siemens erfolgte für alle abgeschiedenen Nickelschichten. Im Rahmen der Diplomarbeit stand nur die Cu-Röntgenröhre zur Verfügung. Entsprechend einer Gitterkonstanten für das fcc-Ni von 0,352 nm ergeben sich die in Tabelle 4, für die einzelnen Netzebenen, angegebenen Beugungswinkel

Winkel und Intensitäten nach der PDF – Datei:

Netzebene	Winkel $2\theta$	Intensität
111	44,508	100
200	51,847	42
220	76,372	21
311	92,947	20

Tab. 4: Standardintensitäten nach der PDF-Datei

## 4 Darstellung und Diskussion der Ergebnisse

### 4.1 *Faktoren die den Magnetohydrodynamischen Effekt beeinflussen*

Um die verschiedenen Faktoren die den MHD-Effekt beeinflussen zu bestimmen, wurden wie im Kapitel 3.6 beschrieben, Stromdichte-Potential-Kurven aufgenommen. Diese Messungen erfolgten in den angefertigten elektrochemischen Zellen. Der Magnet befand sich während den gesamten Messreihen zum Volumen- und Geometrieinfluss in vertikaler Ausrichtung. Das heißt, das Magnetfeld war senkrecht zum elektrischen Feld ausgerichtet. Die Zellen- und Elektrodenanordnung wurde durch die in Kapitel 3.3 beschriebenen Handhabungen immer gleich gehalten. Dadurch war gewährleistet das reproduzierbare Messwerte entstehen. Als Elektrolyt wurde der Standard-K<sub>3</sub>/K<sub>4</sub>-Elektrolyt, bei Raumtemperatur, verwendet. Aus dem konstant verlaufendem Bereich der Stromdichte-Potential-Kurven wurden die Grenzströme bestimmt, daraus die Grenzstromdichten berechnet und wiederum in k<sub>I</sub>-Werte umgerechnet. Die k<sub>I</sub>-Werte berechnen sich wie im Kapitel 2.2.2 schon erläutert, wie folgt:

$$k_I = - \frac{j_{dgr} \cdot v_I}{z \cdot F \cdot c_I} \quad (28)$$

In der nachfolgenden Abbildung 36 ist der Verlauf der Grenzströme mit steigender Magnetfeldstärke dargestellt. Die Messungen erfolgten in der quadratischen Zelle mit 1,8 cm Kantenlänge und einem Elektrolytvolumen von 30 ml. Als Elektroden dienten massive Goldelektroden, wobei die Arbeitselektrode durch Abdecklack auf eine Fläche von 1 cm<sup>2</sup> beschränkt wurde.



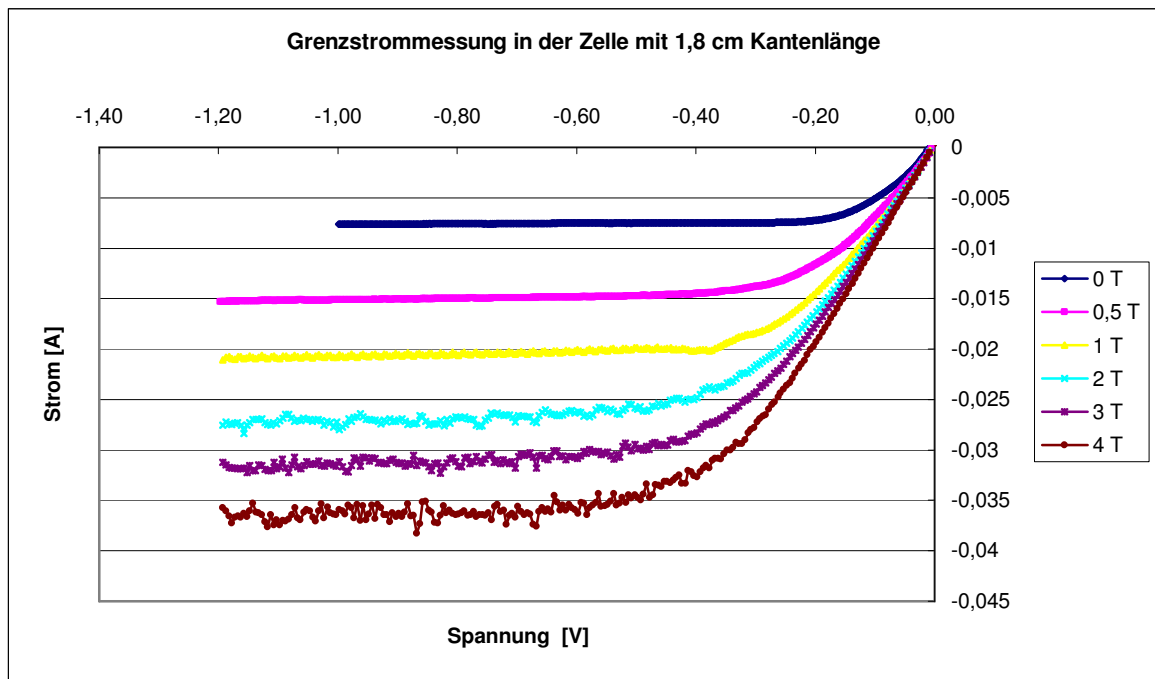


Abb. 36: Grenzstrommessung mit steigender Magnetfeldstärke von  $B=0$  T-4 T

Zur Bestimmung der Grenzströme wurden immer Mehrfachmessungen durchgeführt, damit man einen statistischen Mittelwert der Messergebnisse erhält. In dem Diagramm ist deutlich zu sehen, dass sich mit steigender Magnetfeldstärke der Grenzstrom erhöht. Das bestätigt, wie schon in Kapitel 2.3 erläutert, dass mit steigender Feldstärke die Konvektion im Elektrolyten vergrößert wird und damit die Nernstsche Diffusionsschichtdicke sinkt.

Die deutlichen Schwankungen des Grenzstromes um einen Mittelwert lassen darauf schließen, dass bei stärkeren Bewegungen des Elektrolyten mit steigendem Magnetfeld die induzierten Elektrolytströmungen auch turbulente Anteile besitzen. Bei ausschließlich laminaren Strömungen, wie es bei der rotierenden Scheibenelektrode ist, existiert ein konstanter Grenzstrom ohne Oszillationen.

In den nachfolgenden Kapiteln wird aus Vereinfachungsgründen und der besseren Vergleichbarkeit nur auf die Stoffübergangszahlen eingegangen. Wie in Kapitel 2.3.4 erläutert, ist der MHD-Effekt nicht allein für die Elektrolytkonvektion verantwortlich, sondern immer spielt auch die natürliche Konvektion eine Rolle. Im nach folgendem Diagramm sind die  $k_f$ -Werte, die in der quadratischen Zelle mit 1,8 cm Kantenlänge ermittelt worden, gegen  $B^{1/3}$  bzw. gegen  $B^{1/3}(1+u/B)$  aufgetragen.

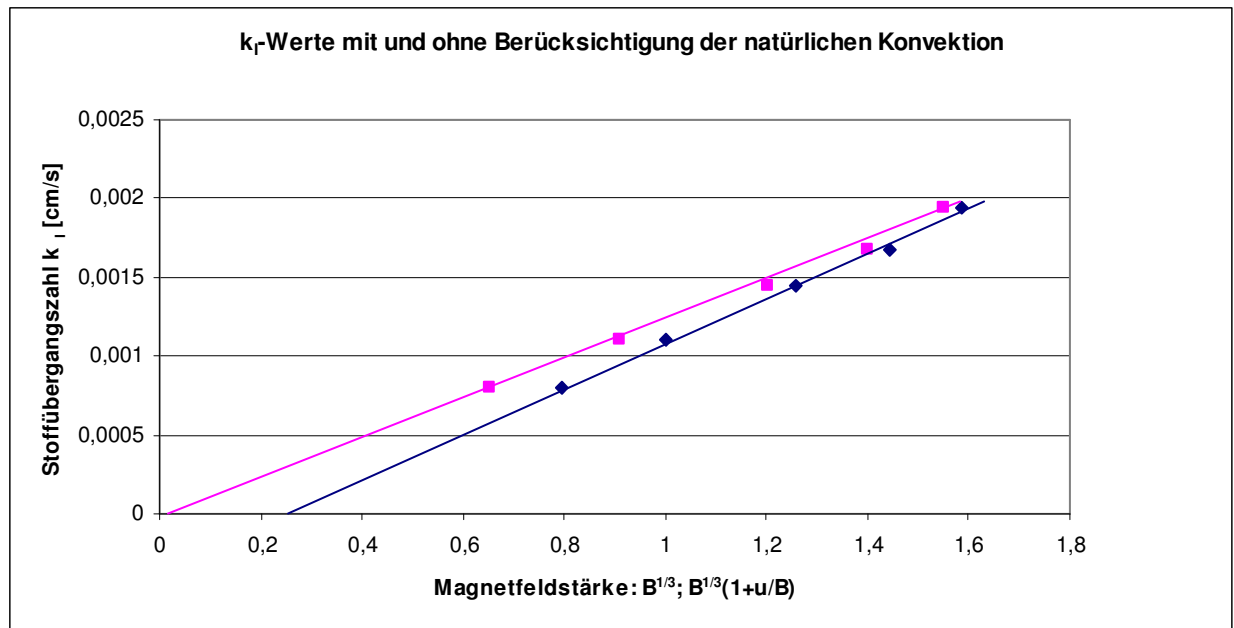


Abb. 37:  $k_f$ -Werte gegen  $B^{1/3}$  und  $B^{1/3}(1+u/B)$

Die Auftragung gegen  $B^{1/3}$  (blaue Kurve) zeigt einen linearen Zusammenhang zu den  $k_f$ -Werten, wobei die Regressionskurve nicht durch den Koordinatenursprung geht. Dies ist bedingt aus der Überlagerung der natürlichen Konvektion und die durch das Magnetfeld erzwungene Konvektion. Durch  $(1+u/B)$  wird die natürliche Konvektion in die Abhängigkeit von der Magnetfeldstärke mit einbezogen (Magenta gefärbte Kurve). Das heißt,  $u$  ist eine empirisch gefundene Konstante welche die Magnetfeldstärke darstellt, die der natürlichen Konvektion entspricht. Im Fall der Zelle mit der Kantenlänge von 1,8 cm entspricht die natürliche Konvektion einer Feldstärke von  $u = -0,09$  T. Aus Vereinfachungs- und Vergleichsgründen wird sich in den nachfolgenden Abbildungen auf die Darstellungsvariante gegen  $B^{1/3}$  beschränkt. In den nächsten Kapiteln werden der Volumen- und Geometrieinfluss, sowie der Einfluss der Magnetfeldstellung auf den MHD-Effekt näher erläutert.

#### 4.1.1 Einfluss der Zellgeometrie und des Elektrolytvolumens auf den MHD-Effekt

Um den Einfluss des Elektrolytvolumens auf die durch den MHD-Effekt verursachte Hydrodynamik zu untersuchen, wurden Stromdichte-Potential-Kurven in den unter 3.3.1 hergestellten Zellen aufgenommen. Die daraus resultierenden Grenzströme lieferten die dazugehörigen  $k_f$ -Werte und diese sind im nachfolgenden Diagramm

gegenüber  $B^{1/3}$  dargestellt. Die Untersuchungen erfolgten bei senkrechter Ausrichtung des Magnetfeldes zum elektrischen Feld. Bei 0 T wurden übereinstimmend für alle Anordnungen die gleichen  $k_l$ -Werte von ca. 0,0004 cm/s gemessen.

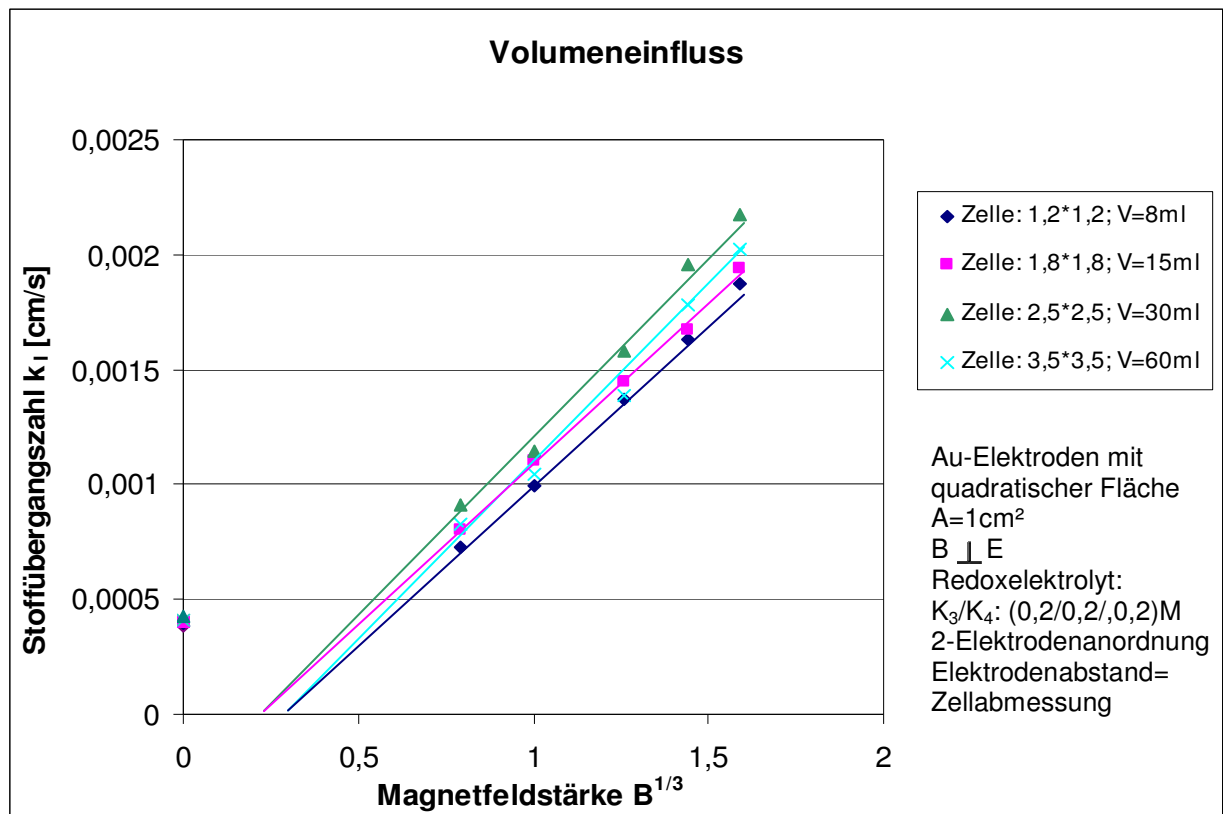


Abb. 38: Volumeneinfluss auf den MHD-Effekt

Aufgrund der Zellgeometrien sind zwei Effekte untersucht wurden. Zum einen der Volumeneinfluss des MHD-Effektes und zum anderen der veränderte Elektrodenabstand. Im Vordergrund steht natürlich der Volumeneinfluss, da die Zellgeometrie gleich bleibt (quadratisch) und die Elektrodenfläche sich nicht verändert. Deshalb wird davon ausgegangen, dass die Unterschiede im Elektrodenabstand keine tragende Rolle spielen.

Es ist festzustellen, dass die Stoffübergangszahlen für die unterschiedlichen Zellgeometrien und Elektrolytvolumina die gleichen  $k_l$ -Werte zeigen. Die Kurven unterscheiden sich nicht signifikant. Es findet zwar ein leichter Anstieg der Werte mit höherem Volumen statt, aber eine direkte Abhängigkeit ist nicht abzuleiten. Bei einem Elektrolytvolumen von  $V=30$  ml erreicht der  $k_l$ -Wert ein Maximum, bis er bei  $V=60$  ml wieder leicht absinkt.

#### 4.1.2 Einfluss der Geometrie der elektrochemischen Zelle auf den MHD-Effekt

Auch hier wurden Stromdichte-Potential-Kurven aufgenommen, aber diesmal mit den unter 3.3.2 erläuterten Zellen. Diese Untersuchungen sind deshalb relevant, da bei Untersuchungen in der Literatur meistens nie exakt die verwendeten elektrochemischen Zellen angegeben werden. Bei den Ergebnissen werden in der Regel Formeln vorgestellt, in denen verschiedene Konstanten vorkommen, die selten genauer erläutert werden. In der nachfolgenden Abbildung sind die gemessenen  $k_f$ -Werte gegenüber  $B^{1/3}$  für die verschiedenen Zellen dargestellt. Die Zellen wurden alle mit 30 ml Redoxelektrolyt gefüllt, damit gleiche „Volumenbedingungen“ bei allen Messungen vorliegen ( $B \perp E$ ).

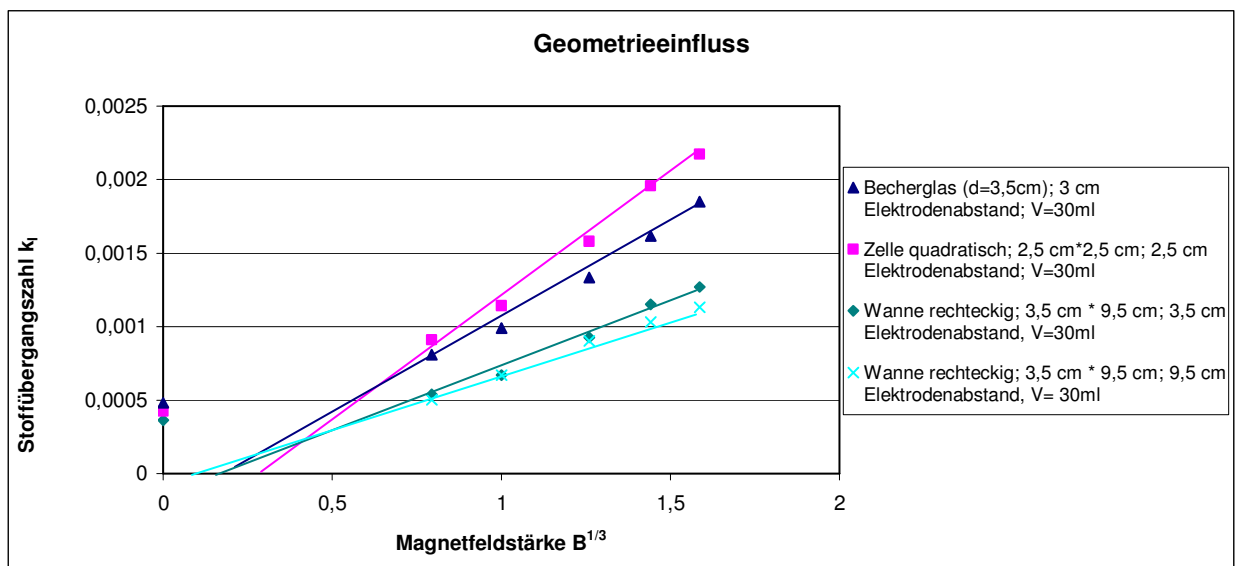


Abb. 39: Geometrieeinfluss auf den MHD-Effekt

Im Gegensatz zu den vorhergehenden Messungen mit den quadratischen Zellen sind hier deutliche Unterschiede zwischen den Stoffübergangszahlen zu erkennen. Die geringsten  $k_f$ -Werte hat die rechteckige Glaswanne, sowohl mit der Elektrodenanordnung an den kurzen Seiten, als auch an den langen Seiten. Danach folgt das Becherglas mit 3 cm Elektrodenabstand und die größten  $k_f$ -Werte hat die quadratische Zelle mit 2,5 cm Elektrodenabstand (vgl. Abb. 38). Diese  $k_f$ -Werte für die quadratischen Zelle (2,5 cm · 2,5 cm) wurden nochmals ermittelt und entsprechen auch dem unter 4.1.1 ermitteltem Wert und zeigt, dass eine Reproduzierbarkeit der Messungen gegeben ist. Das heißt, die  $k_f$ -Werte von der

quadratischen Zelle sind doppelt so groß wie die Werte bei der rechteckigen Zelle. Durch Diskussion mit Mitarbeitern vom Fachgebiet Magnetofluidodynamik wurde deutlich, dass in jeder Zelle eine andere globale Strömungsstruktur herrschen kann, d.h. dass sich außerhalb des elektrischen Feldes sekundär Wirbel bilden, welche die gesamte Elektrolytströmung beeinflussen können [38]. Hat man verschiedene Zellen, mit unterschiedlichen Geometrien, bilden sich auch unterschiedlich sekundäre Wirbel aus, sowohl in Größe, Form und auch Anzahl. Will man mehr über den Zustand dieser Wirbel wissen, müssen mathematische Strömungsmodelle entwickelt werden, die es möglich machen die gesamte Elektrolytkonvektion darzustellen. Andererseits können die Elektrolytströmungen auch experimentell untersucht werden, z.B. mit optischen Methoden wie der particle image velocimetry [14].

#### **4.1.3 Untersuchung des Einflusses der Magnetfeldstellung**

Um diese Untersuchungen durchzuführen wurde der Magnet in horizontale Ausrichtung gekippt. Zur Ausrichtung der Messzellen wurde wieder das Polystyrol (PS) genutzt, in denen die Außenkonturen der Messzellen geschnitten wurden. Für jede Zelle wurde der entsprechende PS-Körper separat angefertigt. Das PS wurde mit Wechsel der Messzelle auch entsprechend den Außenkonturen der Zellen gewechselt. Die Ausrichtung der Zellen bzw. des PS erfolgte durch Markierungen am Magneten. So das durch Drehung der Zellen um näherungsweise  $90^\circ$  das elektrische Feld parallel oder senkrecht zum magnetischen Feld ausgerichtet werden konnte.

Wie schon Frau Petzoldt [11] in ihrer Diplomarbeit untersuchte, wurde auch hier der Einfluss der Magnetfeldstellung zum elektrischen Feld untersucht. Prinzipiell ist die Lorentzkraft bei einem senkrecht zum elektrischen Feld stehenden Magnetfeld am größten, bei einer parallelen Anordnung geht sie gegen Null. Diese exakte Parallelstellung lässt sich aber in der Elektrochemie nicht realisieren, da insbesondere in den Randzonen ein verzerrtes elektrisches Feld existiert. Heute wissen wir, dass nach Untersuchungen von Uhlemann [17] immer Feldlinien am Rande einer Elektrode entstehen, die nicht parallel zum magnetischen Feld verlaufen. Diese wenigen Feldlinien kreuzen das magnetische Feld und verursachen eine Lorentzkraft, welche die gesamte Elektrolytkonvektion beeinflusst.

Die Untersuchungen hierzu erfolgten alle mit dem Standard- $K_3/K_4$ -Elektrolyt, aber mit unterschiedlichen Messzellen. Als Zellen und Elektroden wurden dieselben wie bei den Untersuchungen zum Volumeneinfluss verwendet.

Die beiden untersuchten Messanordnungen sind in Abbildung 40 dargestellt:

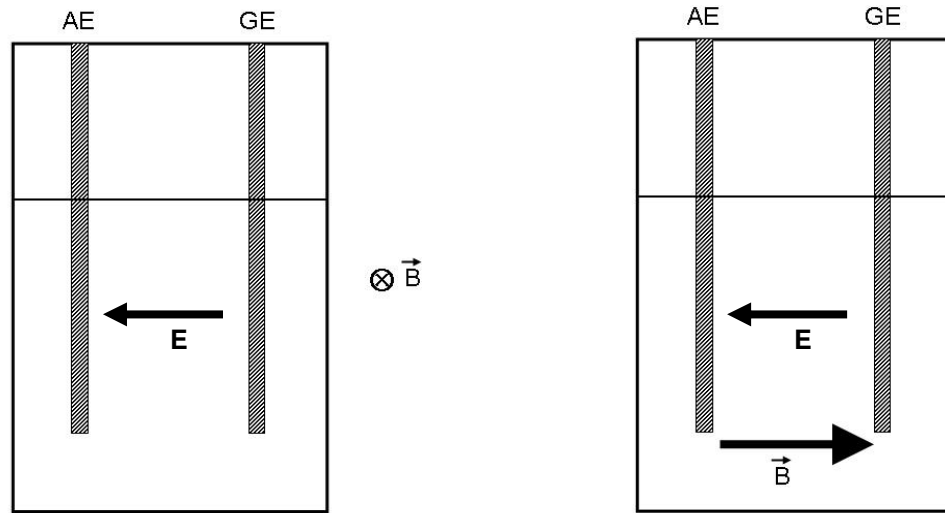


Abb. 40: Messanordnung B,  $B \perp E$

Messanordnung C,  $B \parallel E$

Für beide Messanordnungen wurden die Grenzströme bestimmt, in  $k_l$ -Werte umgerechnet und in Abhängigkeit von  $B^{1/3}$  aufgetragen (siehe Abbildung 41 und 42).

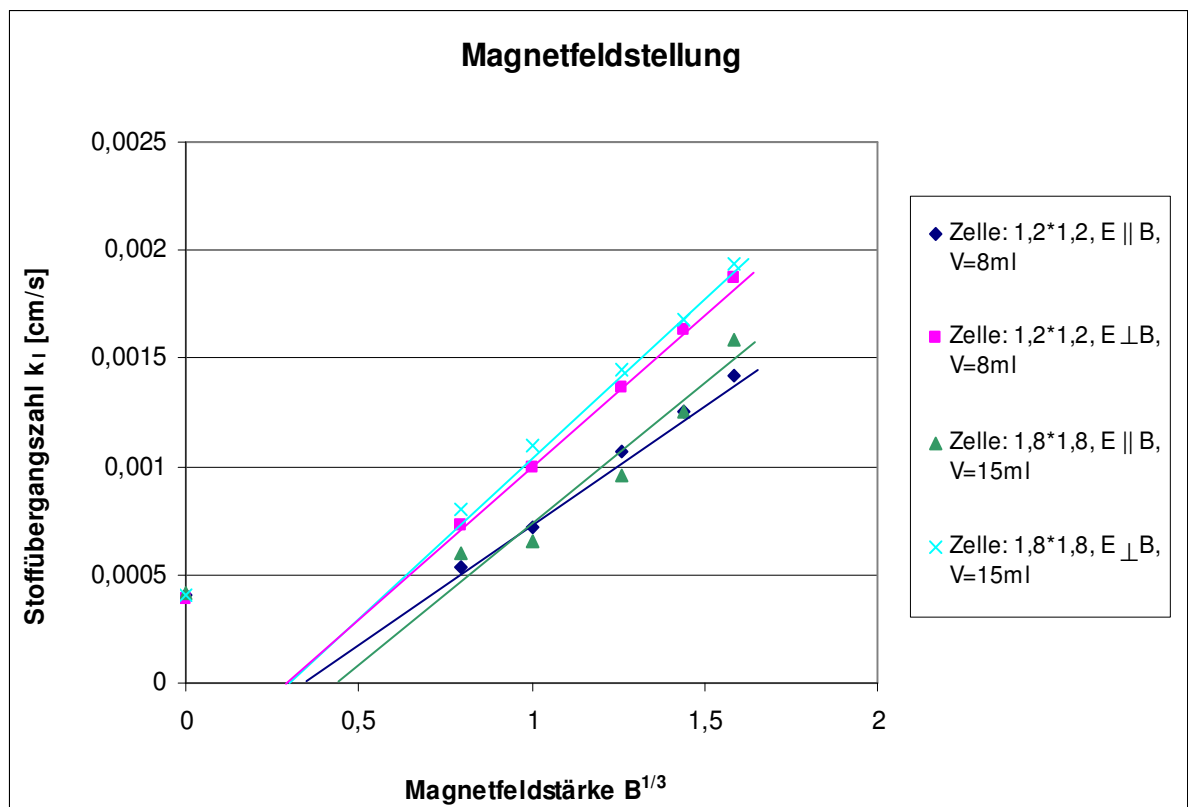


Abb. 41: Magnetfeldstellung für die Zellen mit 8 ml und 15 ml

Die Stoffübergangszahlen bei senkrechter Ausrichtung der Felder zueinander entsprechen denselben Werten wie in Kapitel 4.1.1. Das bedeutet, dass die Reproduzierbarkeit der Werte zwischen den einzelnen Messungen gegeben ist. Wie in dem Diagramm ersichtlich, sind die  $k_f$ -Werte bei paralleler Ausrichtung der beiden Felder zueinander kleiner, als bei senkrechter Ausrichtung. Dieses Ergebnis entspricht qualitativ dem Ergebnis von Frau Petzoldt aus Kapitel 2.3.3.

Es ist aber dennoch festzustellen, dass sich die Werte kaum voneinander unterscheiden, d.h. der Unterschied ist kleiner als der Faktor 2, was nur 2 Schlüsse zulässt. Entweder ist nicht die Lorentzkraft die treibende Kraft zur Erzeugung einer Elektrolytkonvektion oder sie ist trotz paralleler Ausrichtung des elektrischen Feldes zum magnetischen Feld noch vorhanden. Untersucht man die größeren Zellen, beobachtet man, dass hier die Unterschiede noch geringer sind (Abb 42)

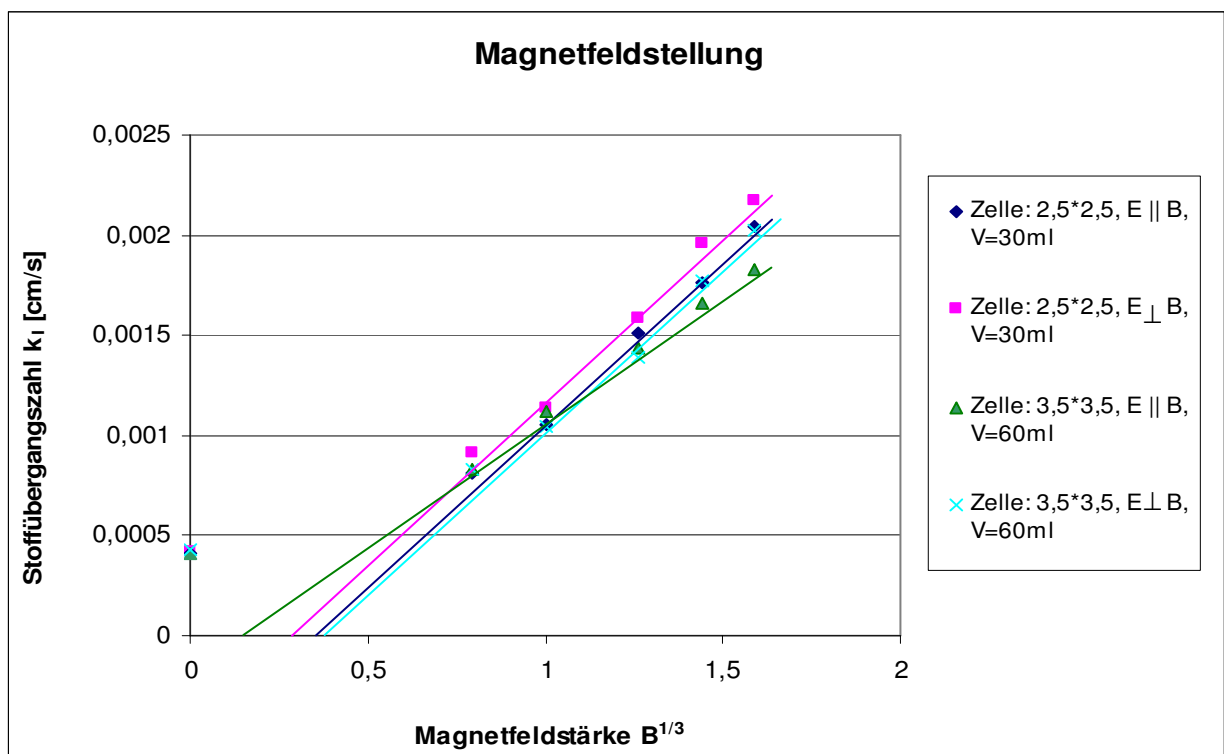


Abb. 42: Magnetfeldstellung für die Zellen mit 30 ml und 60 ml

Im oberen Diagramm sind die  $k_f$ -Werte für die Zellen mit 30 ml und 60 ml dargestellt. Wie man deutlich sieht, stimmen sie fast überein, unabhängig ob bei paralleler oder senkrechter Ausrichtung des elektrischen Feldes zum magnetischen Feld. Die Werte bei senkrechter Ausrichtung des Magnetfeldes zum elektrischen Feld stimmen wieder mit den Werten aus dem Kapitel 4.1.1 überein. Hier kommt der Effekt, dass am Rande der Elektrode nicht alle Feldlinien parallel laufen noch mehr zum tragen.

Außerdem muss beachtet werden, dass die Ausrichtung des elektrischen Feldes „per Hand“ erfolgt und demnach nicht immer eine exakte Ausrichtung des elektrischen Feldes in Richtung des magnetischen Feldes gewährleistet ist. Vergleicht man die Werte der  $2,5\text{ cm} \cdot 2,5\text{ cm}$  Zelle mit den Werten aus [11] ist festzustellen, dass sie nahezu übereinstimmen. Die Werte bei paralleler Ausrichtung der Felder sind bei den jetzigen Messungen etwas größer als bei Petzold [11], deshalb sind die Unterschiede der  $k_f$ -Werte zwischen den verschiedenen Feldanordnungen noch geringer. Um genaue Ergebnisse zu erhalten, müssten auch hier Strömungsmodelle und Modelle des elektrischen Feldes geschaffen werden um den Mechanismus zu erklären.

#### **4.1.4 Untersuchungen zur Überlagerung des Einflusses von MHD und RDE**

Bei diesen Messungen kam ein völlig neuer Versuchsaufbau zum Einsatz. Hier wurde die Rotationseinrichtung aus dem Kapitel 3.2 verwendet. Für diese Untersuchung wurde der Magnet in horizontale Richtung gekippt und das Rotationssystem im PP-Rohr in die warme Bohrung eingeschoben. Als Elektrode wurde eine Au-Elektrode mit 2 mm Durchmesser verwendet. Die Gegenelektrode besteht aus Pt und hat eine Grundfläche von  $1\text{ cm}^2$ . Die Elektrodenanordnung befand sich in der Mitte des Magneten, sowohl in x-, y- und z-Richtung, damit die Messungen in einem nahezu homogenen Magnetfeld erfolgen. Durch diese Messanordnung ist gewährleistet, dass das Magnetfeld zum elektrischen Feld senkrecht ausgerichtet sein muss. Als Elektrolyt wurde der Standard  $K_3/K_4$ -Elektrolyt, mit einem Elektrolytvolumen von 150 ml, verwendet.

Im Prinzip wird durch den Vergleich dieser Ergebnisse, mit denen der rotierenden Scheibenelektrode, bestätigt, dass die gemessenen  $k_f$ -Werte nur geringen Drehzahlen der RDE entsprechen. Die höchste Feldstärke  $B$  entspricht in Übereinstimmung mit [11] ca. 300 Umdrehungen pro Minute.

Durch die Kombination der Scheibenelektrode mit einem Magnetfeld wird ein Anstieg der  $k_f$ -Werte erwartet, zumindest bei geringen Drehzahlen. Diese Werte sollten höher liegen als die Messwerte aus den jeweilig einzelnen Systemen. Hierzu wurden Drehzahlen zwischen  $N=0$  bis  $N=1200$  Umdrehungen pro Minute durchfahren und dabei die Magnetfeldstärke von  $B=0\text{ T}$  bis  $B=4\text{ T}$  erhöht. Die Ergebnisse der einzelnen Messungen, also ohne Überlagerung sind den nachfolgenden Abbildungen zu entnehmen. Zuerst wurde die RDE ohne Rotation eingesetzt.



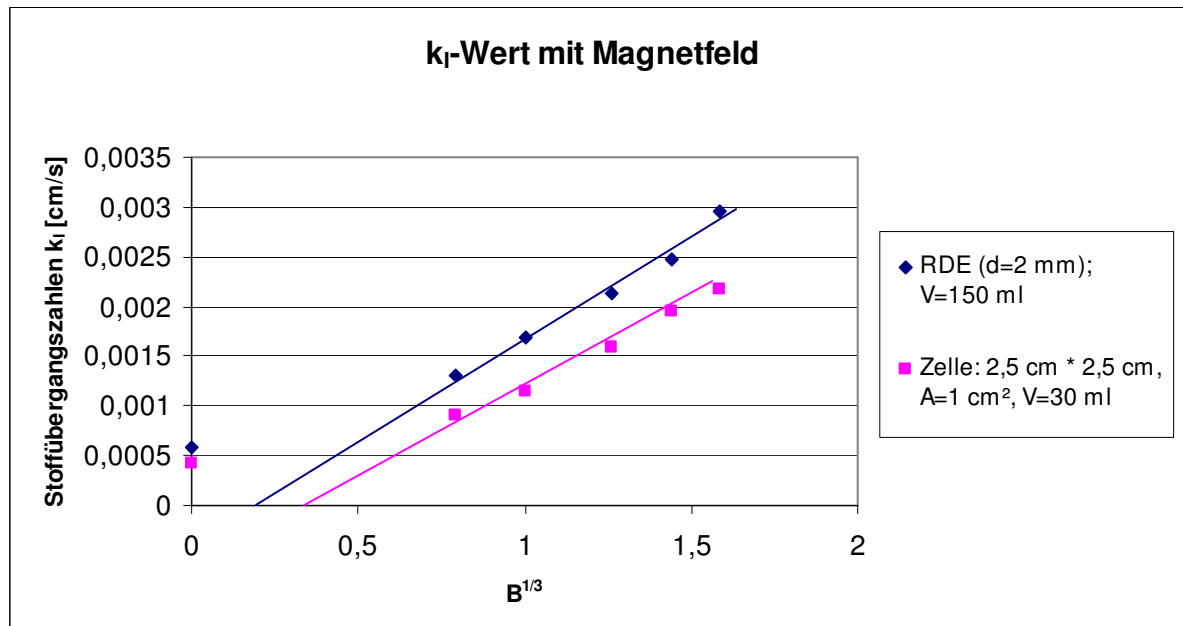
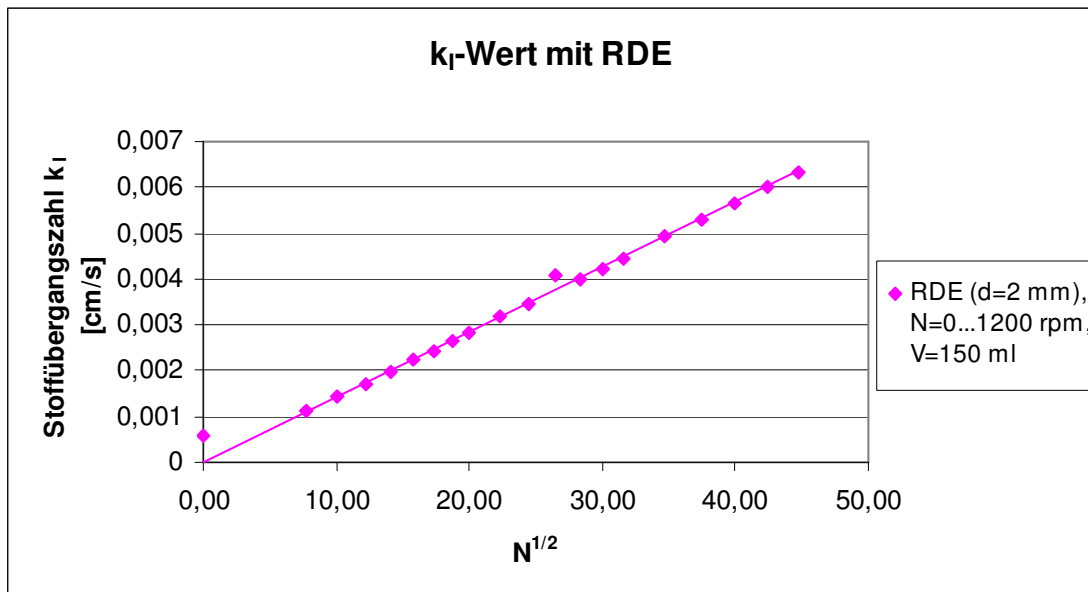


Abb. 43:  $k_l$ -Werte unter Magnetfeld ohne Rotation (RDE), Zelle: 2,5 cm · 2,5 cm,  $B \perp E$

In der Abb. 43 sieht man die Abhängigkeit der  $k_l$ -Werte von der Magnetfeldstärke. Als Vergleich sind die Ergebnisse der 2,5 cm · 2,5 cm Zelle, bei senkrechter Ausrichtung des Magnetfeldes zum elektrischen Feld, dargestellt. Trotz größeren Volumens und kleinerer Elektrodenfläche sind die Stoffübergangszahlen etwas größer im Vergleich zur Elektrolyse Zelle (2,5 cm · 2,5 cm,  $A=1 \text{ cm}^2$ ,  $B \perp E$ , Magnetfeld vertikal, vgl. Abb. 38). Das liegt vermutlich an der geringeren Elektrodenfläche, anderen Zellgeometrie oder der horizontalen Ausrichtung der Elektroden, da schon bei  $B=0 \text{ T}$  größere  $k_l$ -Werte zu finden sind. Der Volumeneinfluss des MHD-Effektes konnte unter 4.1.1 nicht nachgewiesen werden. Im nachfolgenden Diagramm sind die  $k_l$ -Werte dargestellt, die mit der Goldelektrode unter Rotation, aber ohne Magnetfeld, bestimmt wurden.

Abb. 44:  $k_l$ -Werte mit RDE ohne Magnetfeld

Das Diagramm zeigt das erwartete Levich-Verhalten, die  $k_l$ -Werte sind proportional zu  $N^{1/2}$ . Diese Messergebnisse sind analog zu den Messergebnissen von Frau Petzoldt aus Kapitel 2.3.3. Vergleicht man Abb. 43 mit Abb. 44 ist festzustellen, dass der MHD-Effekt eine deutlich geringere Konvektion hervorruft wie die rotierende Scheibenelektrode. Der  $k_l$ -Wert bei 4 T entspricht etwa dem  $k_l$ -Wert bei einer Drehzahl von  $N=400$  Umdrehungen pro Minute.

Im nachfolgenden Diagramm ist die Überlagerung der rotierenden Scheibenelektrode mit dem Magnetfeld dargestellt.

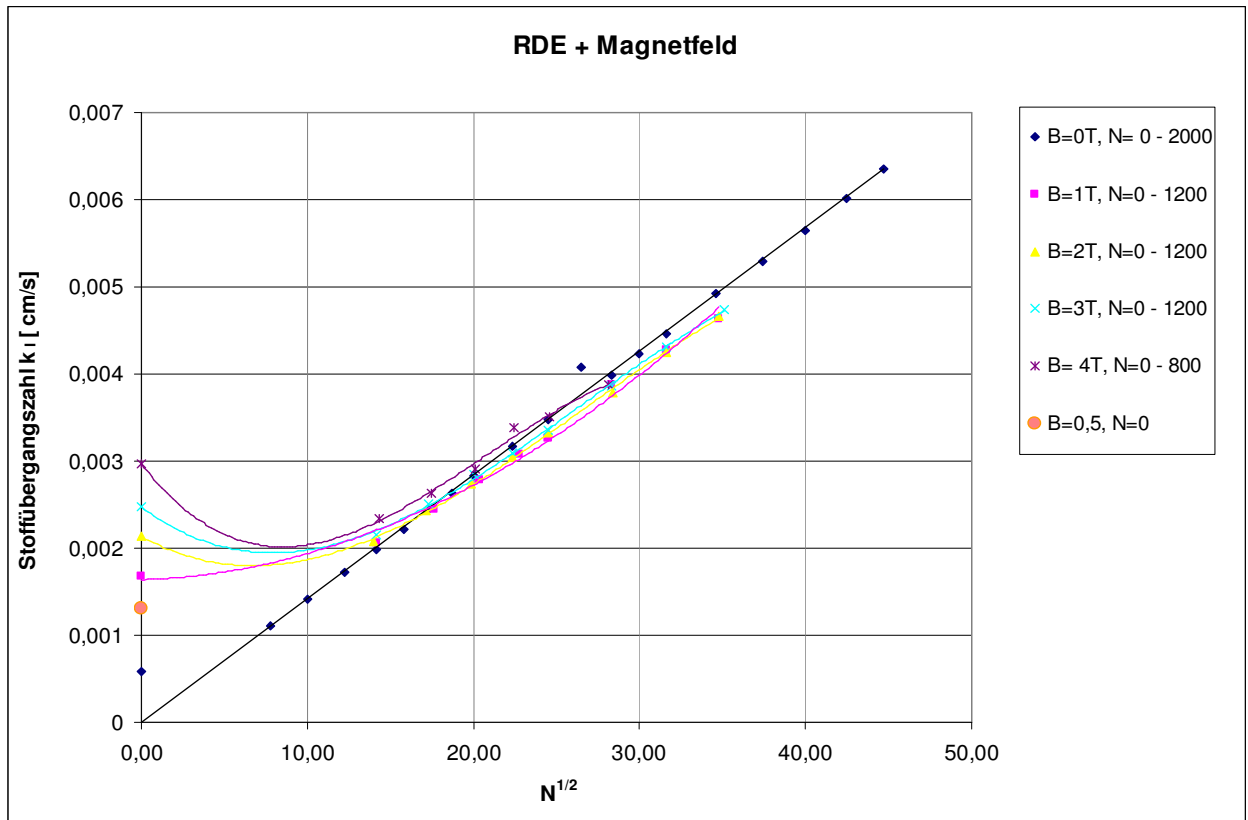


Abb. 45: Kombination des Magnetfeldes mit der RDE

Aus dem Diagramm sind 3 wichtige Fakten zu entnehmen. Zum Ersten das Anwachsen der  $k_l$ -Werte mit steigender Magnetfeldstärke bei  $N=0$ . Diese Werte sind von 0 und 0,5 bis 4 T auf der y-Achse dargestellt (entspricht Abb.43). Zum Zweiten ist das typische Levich Verhalten zu sehen, dass die  $k_l$ -Werte proportional zur Wurzel aus der Drehzahl sind (entspricht Abb.44). Das ist der blauen Geraden zu entnehmen ( $B=0T$ ). Zum Dritten wird die Kombination der Scheibenelektrode mit dem Magnetfeld präsentiert. Hierbei ist der Übergang von  $N=0$  U/min auf die niedrigste Drehzahl von ca.  $N=150$  U/min zusehen. Aufgrund des Antriebssystems war es nicht möglich geringere Drehzahlen zu realisieren. Beim Anlegen des Magnetfeldes ist festzustellen, dass bei 1 T und anfangender Rotation der RDE der  $k_l$ -Wert steigt. Bei 2 T und beginnender Rotation der Scheibenelektrode bleibt der  $k_l$ -Wert etwa konstant. Ab einer Feldstärke von 3 T bzw. 4 T fällt der  $k_l$ -Wert mit einsetzender Rotation der Scheibenelektrode ab.

Alle  $k_l$ -Werte, sowohl bei 0 T als auch bei 4 T und  $N=400$  U/min liegen zwischen 0,0020 und 0,0023 cm/s, d.h. sie unterscheiden sich kaum bei Erhöhung der Magnetfeldstärke, d.h. es macht sich kein Einfluss des Magnetfeldes mehr

bemerkbar und die Messwerte folgen trotz vorhandenem Magnetfeld dem Levich-Verhalten.

Der Effekt des „Abbremsens“ ist durch das Magnetfeld selbst zu erklären. Dem Kapitel 2.3.5 ist zu entnehmen, dass durch die Elektrolytkonvektion, welche durch das Magnetfeld erzeugt wird, kleine Ströme im Elektrolyten entstehen. Diese Ströme sind kreisförmig und in sich geschlossen. Diese können je nach Ausrichtung der Lorentzkraft, den Prozess hemmen oder unterstützen. In unserem Fall wurde der Prozess gehemmt. Diese Ströme zu erfassen ist messtechnisch nicht möglich. Für weiterführende Untersuchungen sollten auch hier Strömungsmodelle und Modelle des elektrischen Feldes erstellt werden, um diesen Mechanismus genauer zu ergründen [37].

#### **4.1.5 Vergleich der $k_f$ -Werte zwischen Rühren und Magnetfeld**

Zur Vorbereitung der Nickel- und Nickeldispersionsabscheidung wurden für diese Zelle mit der entsprechenden Elektrodenhalterung ebenfalls die  $k_f$ -Werte ermittelt. Die Messungen erfolgten mit dem Standard- $K_3/K_4$ -Elektrolyt unter Rühren und unter Magnetfeldbedingungen jeweils bei Raumtemperatur. Das Elektrolytvolumen betrug ca. 400 ml. Bei den Aufnahmen der Stromdichte-Potential-Kurven unter Rühren wurde die Konvektion mit einem KPG-Rührer aus Glas erzeugt. Dieser Rührer wurde mittig in der Elektrodenhalterung, sowohl in der Horizontalen als auch in der Vertikalen angeordnet. Der Drehzahlbereich bewegte sich zwischen 0 und 300 Umdrehungen pro Minute. Als Elektroden dienten massive Goldelektroden, welche durch Abklebeband auf eine quadratische Fläche von  $2,5\text{ cm} \cdot 2,5\text{ cm}$  beschränkt wurden. Die Elektrodenfläche wurde so gewählt, da die Nickelabscheidungen ebenfalls auf einem  $6,25\text{ cm}^2$  großen Messingsubstrat stattfinden sollten. Im nachfolgenden Diagramm sind die ermittelten Werte dargestellt. Als Vergleich, sind die Stoffübergangszahlen die mit der RDE (ohne Magnetfeld) bestimmt wurden, ebenso eingetragen.

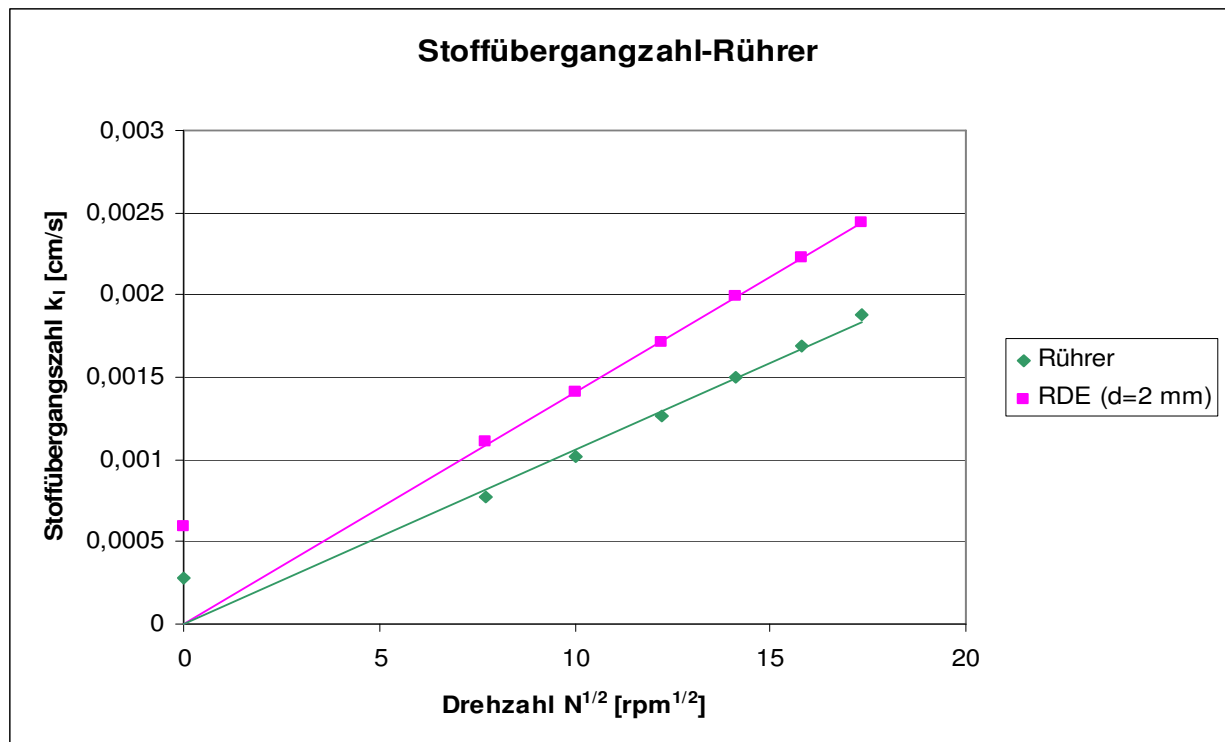


Abb. 46:  $k_l$ -Werte unter Rühren ohne Magnetfeld

Die Abb. 46 zeigt, dass die Stoffübergangszahlen, die mit der rotierenden Scheibenelektrode ermittelt wurden höher liegen, als die Messwerte mit einem konventionellen Rührer. Es ist aber auch deutlich zu sehen, dass mit steigender Konvektion die  $k_l$ -Werte ansteigen, da die Nernstsche Diffusionsschichtdicke sinkt. Das System „RDE“ ermöglicht eine besser Elektrolytkonvektion, als der Versuchsaufbau mittels KPG-Rührer. Der Unterschied der beiden Versuche besteht im Elektrolytvolumen, in der Elektrodenfläche, der Elektrodenanordnung (horizontal (RDE), gegenüber vertikal), sowie dem Elektrodenabstand. Des Weiteren gilt auch die Wurzelabhängigkeit der Stoffübergangszahlen von der Drehzahl des Glasrührers (Levich-Verhalten). Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit den Untersuchungen von Bucur zu konventionell erzwungener Konvektion mittels Rührer [35].

Bei der Bestimmung der Stoffübergangszahlen unter Magnetfeldbedingungen wurde der Magnet in vertikale Ausrichtung gekippt, d.h.  $E \perp B$ . Die Messungen fanden in der gleichen Elektrodenhalterung statt. Das Zelle wurde in der warmen Bohrung so angeordnet, dass sich die Elektroden in der Mitte der Bohrung befinden (x-,y-,z-Richtung). Somit befindet sich die Messanordnung in einem nahezu homogenen Magnetfeld. In der nachfolgenden Abb. 47 sind die Ergebnisse grafisch dargestellt.

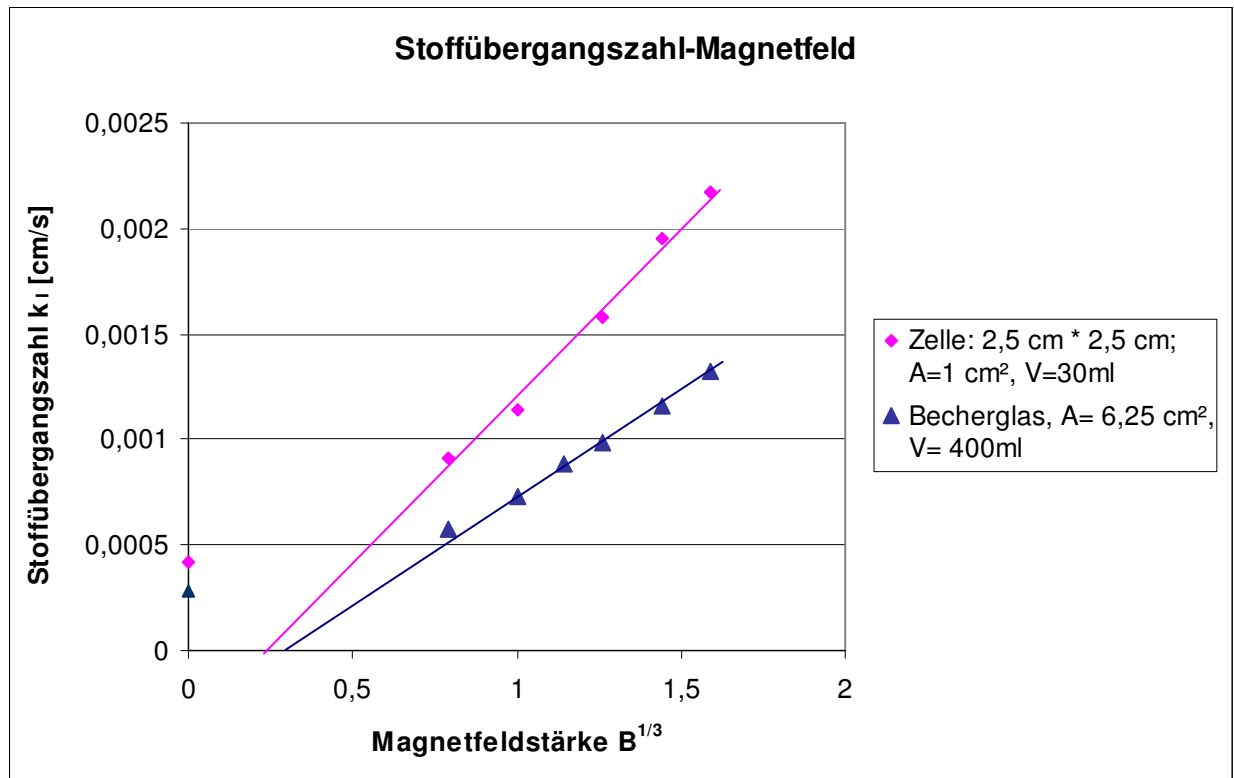


Abb. 47:  $k_L$ -Werte unter Magnetfeldbedingungen, Elektrodenfläche: A= 6,25 cm², A= 1 cm²,  $B \perp E$

Auch hier ist die Abhängigkeit der Stoffübergangszahlen von der Magnetfeldstärke sichtbar, wie es schon in den Kapiteln 4.1 und 4.2 dargestellt wurde. Vergleicht man die Stoffübergangszahlen für diese Anordnung mit Glasrührer korrespondiert zu einer Feldstärke von 4 T eine Drehzahl des Glasrührers von ca. 150 U/min.

Auch hier wurde der Vergleich zu der 2,5 cm · 2,5 cm Zelle, mit einer Elektrodenfläche von A=1 cm², durchgeführt. Es ist analog zu Abb. 45 feststellbar, das bei geringerer Elektrodenfläche und geringerem Elektrolytvolumen größere Stoffübergangszahlen möglich sind (alle Elektroden vertikal). Da Nickelabscheidungen unter Rühren schon in der Studienarbeit [30] durchgeführt wurden, werden hier die Abscheidungen unter einem Magnetfeld fortgesetzt.

## 4.2 Untersuchung der Nickel- und Nickeldispersionschichten

Mit dem im Kapitel 3.5 beschriebenen Watts-Nickel-Elektrolyten wurden Untersuchungen zum Einfluss des Magnetfeldes auf die Nickel- und Nickeldispersionsabscheidung durchgeführt. Hierbei wurden 3 Watts-Nickel-Elektrolyte mit verschiedenen organischen Zusätzen verwendet und 2 Nickeldispersionselektrolyte mit SiC- und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Partikeln. Die Abscheidung erfolgte auf einem 2,5 cm · 2,5 cm großen Messingsubstrat unter den in 3.5 erläuterten Abscheidungsbedingungen. Die Abscheidefläche befand sich genau in der Mitte der unter 3.3.3 abgebildeten Elektrodenhalterung. Abgeschieden wurde eine Ni-Schichtdicke von 10 µm. An den hergestellten Schichten wurde eine Reihe von zerstörungsfreien und zerstörenden Analysen durchgeführt. Dadurch konnten Aussagen über die Schichtdickenverteilung, den C- und S-Gehalt, den Partikeleinbau und die Texturausbildung unter Magnetfeldeinfluss getroffen werden. In der nachfolgenden Tabelle ist eine Übersicht zum Untersuchungsprogramm dargestellt.

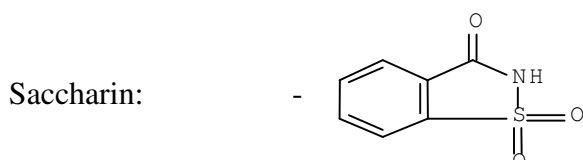
	Elektrolyt	GE	GESA	GESA, PPS, HBOPS	GESA + SiC	GESA + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>Stromdichte</b>	2	x	x	x	x	x
[A/dm <sup>2</sup> ]	4	x	x	x	x	x
	6	x	x	x	x	x
<b>Feldstärke</b>	0	x	x	x		
[T]	1	x	x	x	x	x
	2	x	x	x	x	x
	3	x	x	x	x	x
	4	x	x	x	x	x

Tab. 5: Matrix der Nickel- und Nickeldispersionsabscheidungen

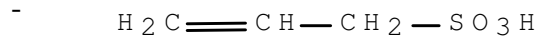
GE: - Standard-Watts-Nickel-Elektrolyt

GESA: - GE + Saccharin + Allylsulfonsäure

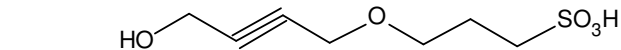
GESA, PPS, HBOPS: - GESA + Sulfopropylpyridiniumbetain + sulfpropyliertes Butindiol



ALS:



HBOPS:



## 4.2.1 Untersuchung der Nickelschichten

### 4.2.1.1 Schichtdickenverteilung

#### a.) Schichtdickenverteilung bei Variation der Zusätze

In den folgenden Abbildungen ist die Schichtdickenverteilung durch die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA), bei konstanter Stromdichte und Feldstärke, aber bei Variation der Zusätze dargestellt (vgl. Kap. 3.7.2, jeweils 9 Messpunkte): Zum Vergleich der Schichtdickenprofile hat man alle Proben gewählt, die bei 4 A/dm<sup>2</sup> und B=1 T abgeschieden wurden.

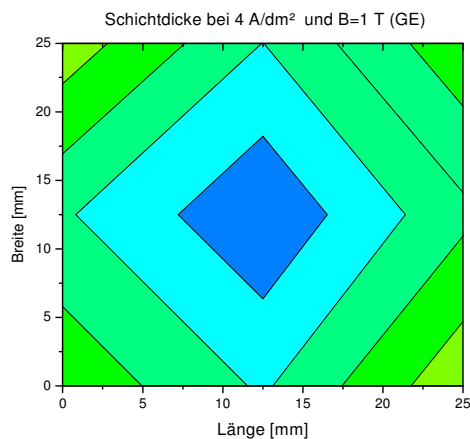


Abb. 48: Schichtdickenverteilung bei 4 A/dm<sup>2</sup> und B=1 T (GE)

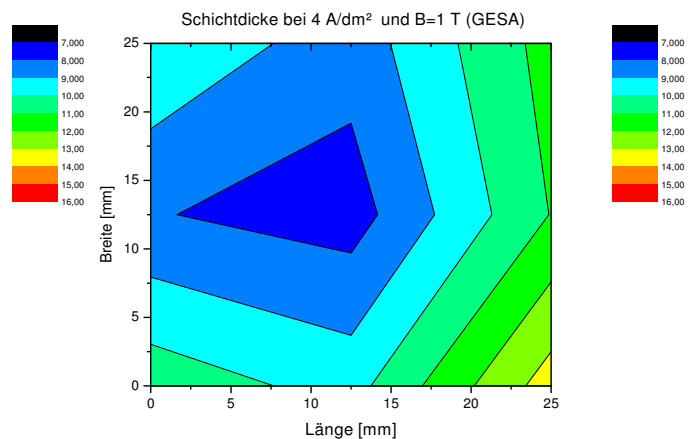


Abb. 49: Schichtdickenverteilung bei 4 A/dm<sup>2</sup> und B=1 T (GESA)

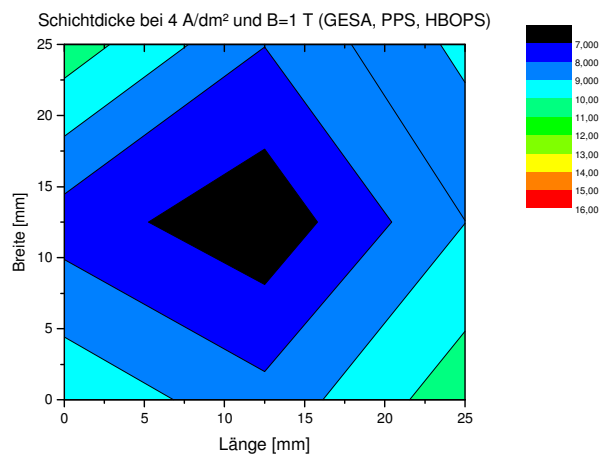


Abb. 50: Schichtdickenverteilung bei 4 A/dm<sup>2</sup> und B=1 T



Die hier angegebenen Flächen entsprechen der Lage der Flächen in der Elektrodenhalterung. Betrachtet man die Schichtdickenprofile stellt man fest, dass eine relativ symmetrische Schichtdickenverteilung existiert. Am Rand der Proben sind typischerweise, aufgrund des stärkeren elektrischen Feldes, höhere Schichtdicken. Die Untersuchungen mittels GDOES und Röntgendiffraktometrie erfolgten in der Mitte der Abscheidungsfläche, bei der niedrigsten Schichtdicke. Außerdem ist festzustellen, dass mit Zunahme der organischen Zusätze die Schichtdicke zurückgeht. Die Schichtdicke der Probe (GE) liegt, in der Mitte der Nickelschicht, bei 9  $\mu\text{m}$ , bei der „GESA“ Schicht bei 8  $\mu\text{m}$  und bei der Schicht mit PPS und HBOPS bei 7  $\mu\text{m}$ . Die Schichtdickenverteilung wird mit der Zugabe der organischen Zusätze verbessert. Dieses Verhalten wurde erwartet, da die Abscheidung durch die Glanzbildner bzw. Spannungsminderer gehemmt werden und deshalb die Stromausbeute sinkt. Des Weiteren wird durch die Zusätze eine Einebnung erzeugt und der daraus resultierende Glanz, welcher auf den Proben deutlich zu sehen war.

### b.) Schichtdickenverteilung in Abhängigkeit der Feldstärke

In den nachfolgenden Abbildungen sind die Schichtdickenverteilungen der Schichten aus dem Standard-Watts-Nickel-Elektrolyten dargestellt. Die verwendete Stromdichte war 4 A/dm<sup>2</sup> und die Feldstärke wurde zwischen 0 T bis 4 T variiert. Aus Platzgründen wurden die restlichen Schichtdickenprofile im Anhang aufgeführt, da sie qualitativ mit steigender Feldstärke ähnliche Schichtdickenverteilung zeigen.

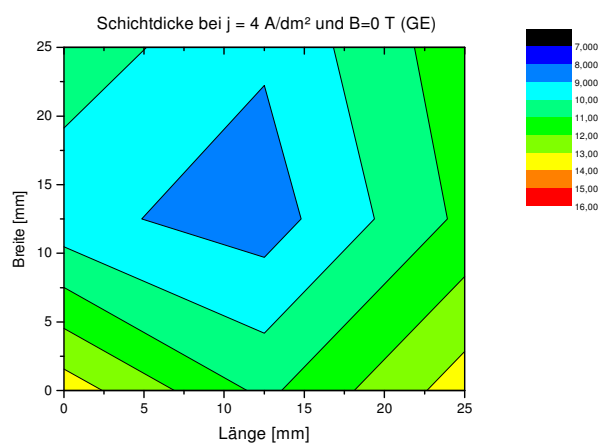


Abb. 51: Schichtdickenverteilung bei 4 A/dm<sup>2</sup> und  $B=0 \text{ T}$

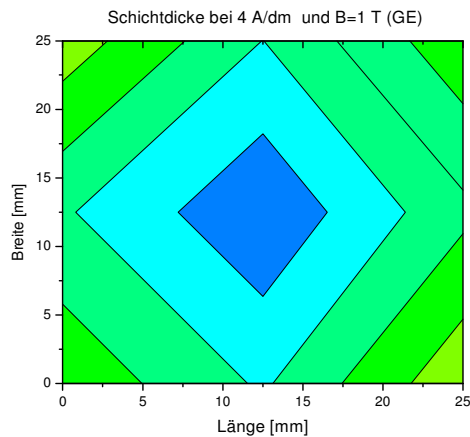


Abb. 52: Schichtdickenverteilung bei  $4 \text{ A/dm}^2$  und  $B=1 \text{ T}$

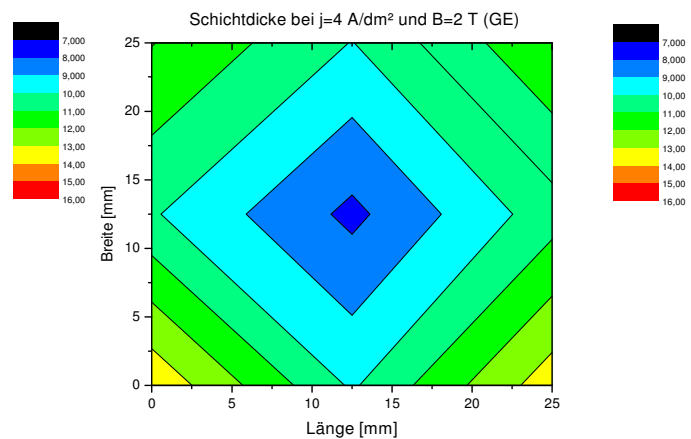


Abb. 53: Schichtdickenverteilung bei  $4 \text{ A/dm}^2$  und  $B=2 \text{ T}$

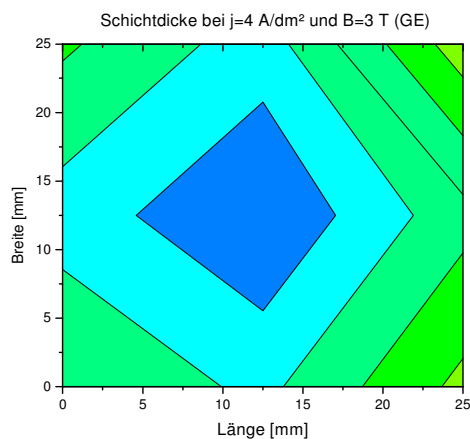


Abb. 54: Schichtdickenverteilung bei  $4 \text{ A/dm}^2$  und  $B=3 \text{ T}$

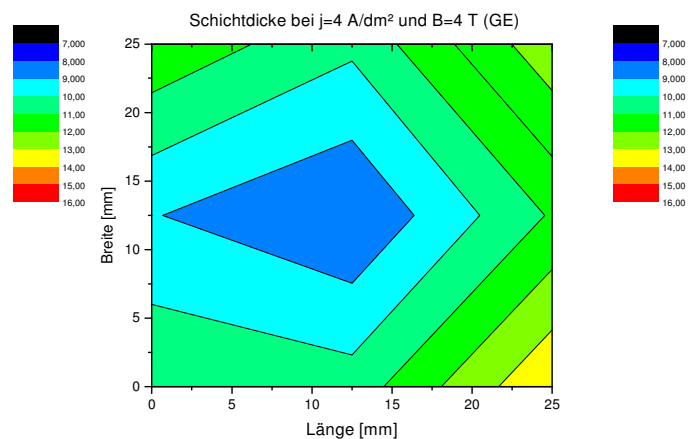


Abb. 55: Schichtdickenverteilung bei  $4 \text{ A/dm}^2$  und  $B=4 \text{ T}$

Die Schichtdickenverteilung zeigt, dass nicht an jeder Stelle dieselbe Schichtdicke vorliegt, sondern die Schichtdicke über die Fläche variiert. Besonders zu den Rändern der Schicht nimmt die Dicke zu. Da das verwendete Abklebeband sich durch das Entfetten leicht abgelöst hat, kommt es an den Rändern zu einer „Verstärkung“ des elektrischen Feldes. Die typischen knosprigen Randüberwachungen konnten aber vermieden werden. Alle Schichtdickenprofile zeigen etwa dieselbe Schichtdickenverteilung und die gleiche Schichtdicke. Das Magnetfeld erhöht nur geringfügig die Konvektion im Elektrolyten. Deshalb ist zu vermuten, dass die Erhöhung der Feldstärke keine signifikante Erhöhung des Wasserstoffionentransport hervorruft, da die Elektrolytströmung zu gering ist. Der Effekt ist zu gering, um ihn mit der RFA festzustellen.

#### 4.2.1.2 C- und S-Gehalt der Nickelschichten

Im nachfolgenden Diagramm (Abb. 56) ist ein Beispiel für eine Tiefenprofilanalyse mittels GDOES, bei  $2 \text{ A/dm}^2$  und  $B=4 \text{ T}$ , dargestellt. Für die Auswertung wurden die C- und S-Gehalte in Abhängigkeit von der Feldstärke dargestellt (Abb. 57, 58).

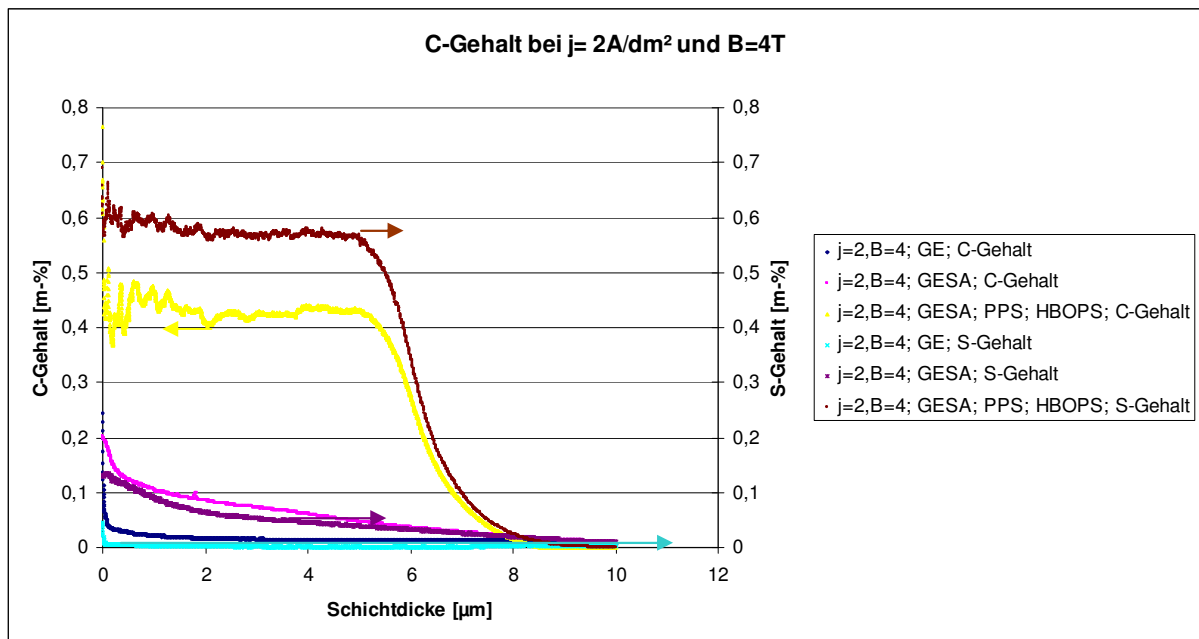
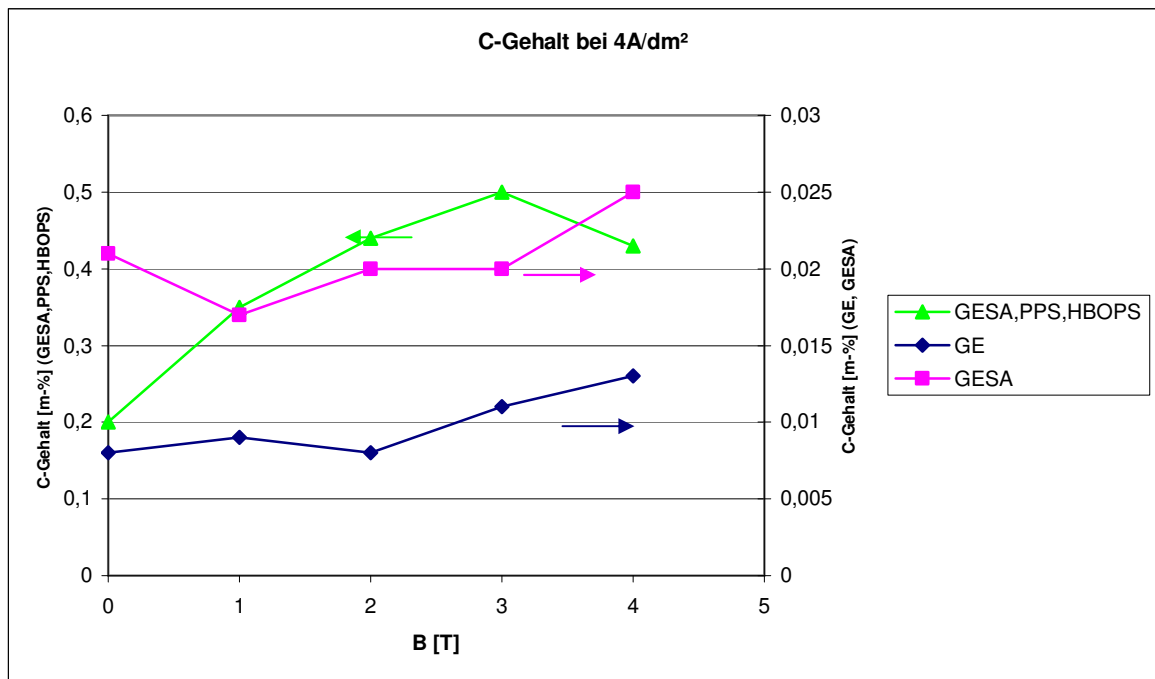


Abb. 56: C- und S-Gehalt in Abhängigkeit der Schichttiefe bei  $j=2 \text{ A/dm}^2$  und  $B=4 \text{ T}$

Aus dem konstant verlaufenden Bereich des S- und C-Gehaltes, wurde der Mittelwert gebildet und gegenüber der magnetischen Feldstärke aufgetragen.

#### – C-Gehalt der Nickelschichten

Hier wird auf die bei  $4 \text{ A/dm}^2$  abgeschiedenen Schichten eingegangen, da die Kohlenstoff- und Schwefelgehalte bei den anderen Nickelschichten ( $j=2, 6 \text{ A/dm}^2$ ) qualitativ gleich sind. Diese sind ebenfalls im Anhang aufgeführt. Aufgrund der Unterschiede in den C-Gehalten der verschiedenen Schichten, sind die Gehalte des GE- und GESA-Elektrolyten auf der rechten y-Achse aufgetragen.

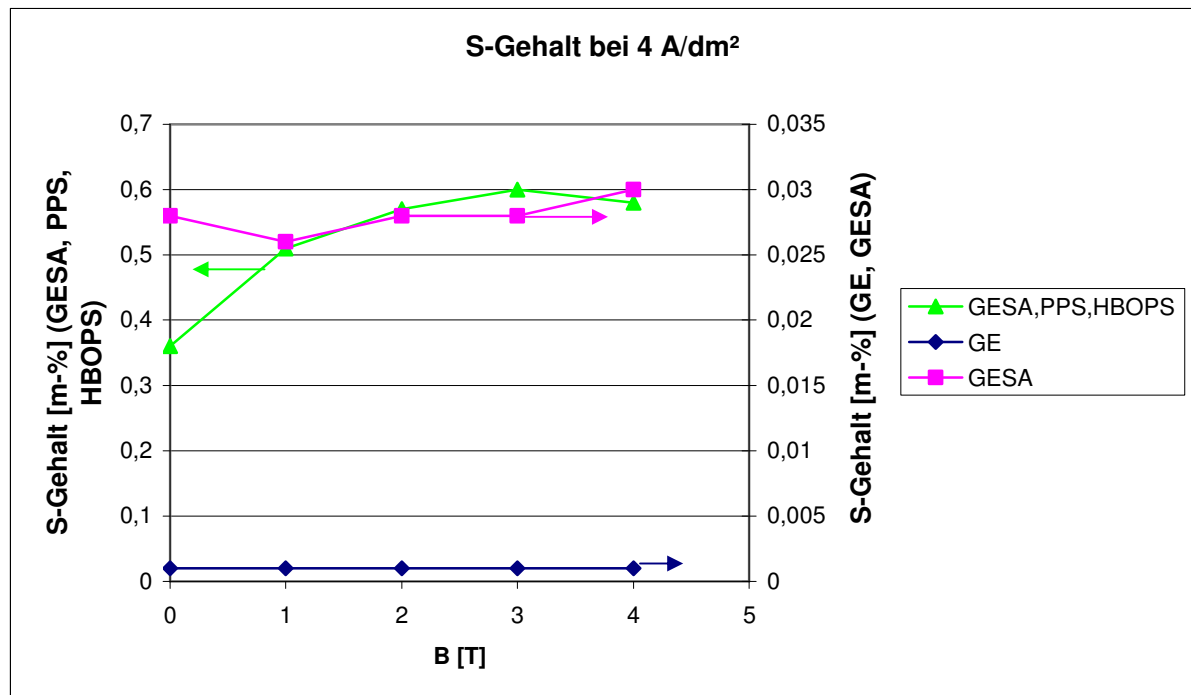
Abb. 57: Kohlenstoffgehalt bei 4 A/dm<sup>2</sup>

In dem Diagramm ist deutlich zusehen, dass die Kohlenstoffgehalte des Standard-Watts-Nickel-Elektrolyten (GE) und des Elektrolyten mit Saccharin und ALS (GESA) sehr gering sind. Wobei die Werte mit steigender Feldstärke konstant bleiben. Die Werte des „GE“ liegen bei etwa 0,01 m-% und die Werte des „GESA“ Elektrolyten bei 0,02 m-%. Die höheren Werte sind auf den Kohlenstoff im Spannungsminderer/ Glanzbildner Saccharin und Allylsulfonsäure zurückzuführen.

Die deutlich höheren Werte der Schichten aus dem letzten Elektrolyten (GESA, PPS, HBOPS) liegen an den Glanzbildnern PPS und HBOPS und den damit größeren Umsatz der Glanzbildner Saccharin und ALS an der Elektrode. Dabei wird der Kohlenstoffgehalt mit steigender Feldstärke und dem dadurch verbundenen besseren Stofftransport erhöht. Die Werte liegen zwischen 0,2 m-% bei B=0 T bis 0,5 m-% bei B=4 T.

#### – S-Gehalt der Nickelschichten

Im nachfolgenden Diagramm sind die Schwefelgehalte der Nickelschichten dargestellt, die bei 4 A/dm<sup>2</sup> abgeschieden wurden.

Abb. 58: Schwefelgehalt bei 4 A/dm<sup>2</sup>

Aufgrund der Unterschiede in den S-Gehalten der verschiedenen Schichten sind auch hier die Gehalte des GE- u GESA-Elektrolyten auf der rechten y-Achse aufgetragen.

Der Schwefelgehalt verhält sich im Prinzip analog zum Gehalt des Kohlenstoffs. Hier ist der S-Gehalt des „GE“-Elektrolyten am geringsten und liegt konstant bei 0,001%. Bei dem Elektrolyten „GESA“ ist der Schwefelgehalt etwas höher und liegt zwischen 0,025 % - 0,030 %. Der Grund hierfür ist wieder durch das Saccharin und die Alkylsulfonsäure (ALS) zu erklären.

Der Schwefelgehalt der Schichten, die mit den Glanzbildnern PPS und HBOPS hergestellt wurden, sind wesentlich höher und beginnen bei 0,36% und steigen bis 3 Tesla auf ein Maximum von 0,6 % an. Bei 4 T sinkt der Wert wieder geringfügig ab. Das gleiche Maximum ist auch bei dem Kohlenstoffgehalt zu finden.

#### 4.2.1.3 Texturierung der Nickelschichten in Abhängigkeit der Feldstärke

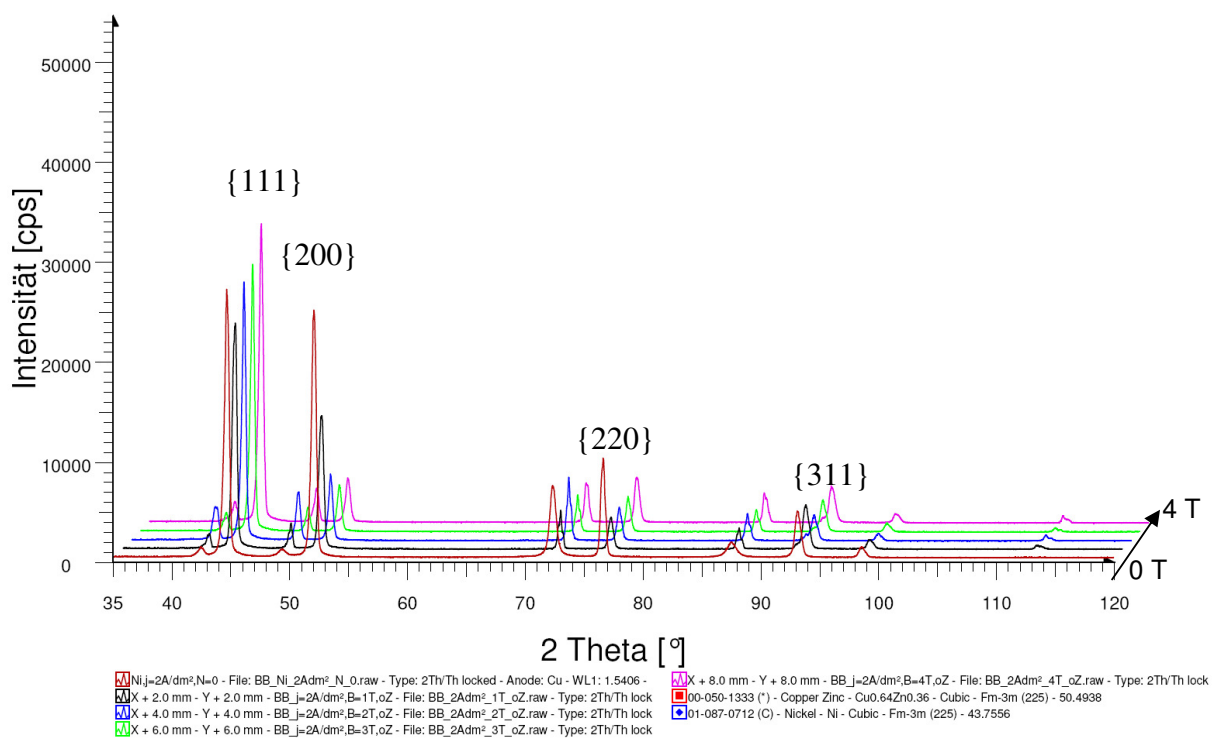
In den folgenden Kapiteln sind die Abbildungen der Röntgenbeugungsdiagramme von den galvanisch abgeschiedenen Nickelschichten unter Magnetfeldeinfluss dargestellt. Die braune Kurve entspricht der Nickelschicht ohne überlagertes Magnetfeld und repräsentiert somit den Ausgangszustand für die folgenden Mess

ungen. Die Feldstärke steigt nach hinten bis 4 T an (violette Kurve). Die nicht indizierten Peaks sind dem Messingsubstrat zuzuordnen.

### a.) Texturierung der Schicht aus dem Standard-Watts-Nickel-Elektrolyten

In der nachfolgenden Abb. 59 sind die Röntgendiffraktogramme der Schichten dargestellt, die aus dem Standard-Watts-Nickel-Elektrolyten bei  $2 \text{ A/dm}^2$  abgeschieden wurden.

Bei 0 T ist eine leichte Vorzugsorientierung mit der  $\{200\}$ -Netzebene festzustellen. Mit beginnender Konvektion, also Einschalten des Magnetfeldes, bildet sich diese Orientierung zurück. Ab  $B=1 \text{ T}$  beginnt der Texturgrad der  $\{111\}$ -Netzebene zu steigen und die Ausprägung der  $\{200\}$ -Netzebene nimmt ab. Das ist auch aus dem Texturgrad, entsprechend dem Balkendiagramm in Abb. 59, zu entnehmen.



Im Fachgebiet [30] wurden vergleichende Untersuchungen mit dem zusatzfreien Elektrolyten schon durchgeführt, allerdings nicht mit einem Magnetfeld, sondern mit einem KPG-Glasrührer zur Erzeugung einer Konvektion. Bei ruhendem Elektrolyten wurde ein ähnlicher Texturgrad der  $\{220\}$ -Netzebene von 1,49 vorgefunden, wie bei den jetzigen Untersuchungen mit 1,79. Mit steigender Drehzahl folgte ein deutlicher Abfall des  $\{200\}$ -Peaks, verbunden mit einem Ansteigen des  $\{220\}$ -Peaks, bis bei

einer Umdrehungsgeschwindigkeit des Rührers von  $N=300$  U/min eine ausgeprägte Orientierung in Richtung dieser Netzebene vorgefunden wurde.

Diese Orientierung ist hier nicht zu finden. Sie wurde auf eine Änderung des pH-Wertes direkt vor der Elektrode zurückgeführt, die durch den stärkeren  $H^+$ -Transport aufgrund der Konvektion zu erklären war. Die durch das Magnetfeld verursachte Konvektion ist demnach zu gering, um ausreichende Wasserstoffionen zur Orientierungsverschiebung an die Elektrodenoberfläche zu transportieren.

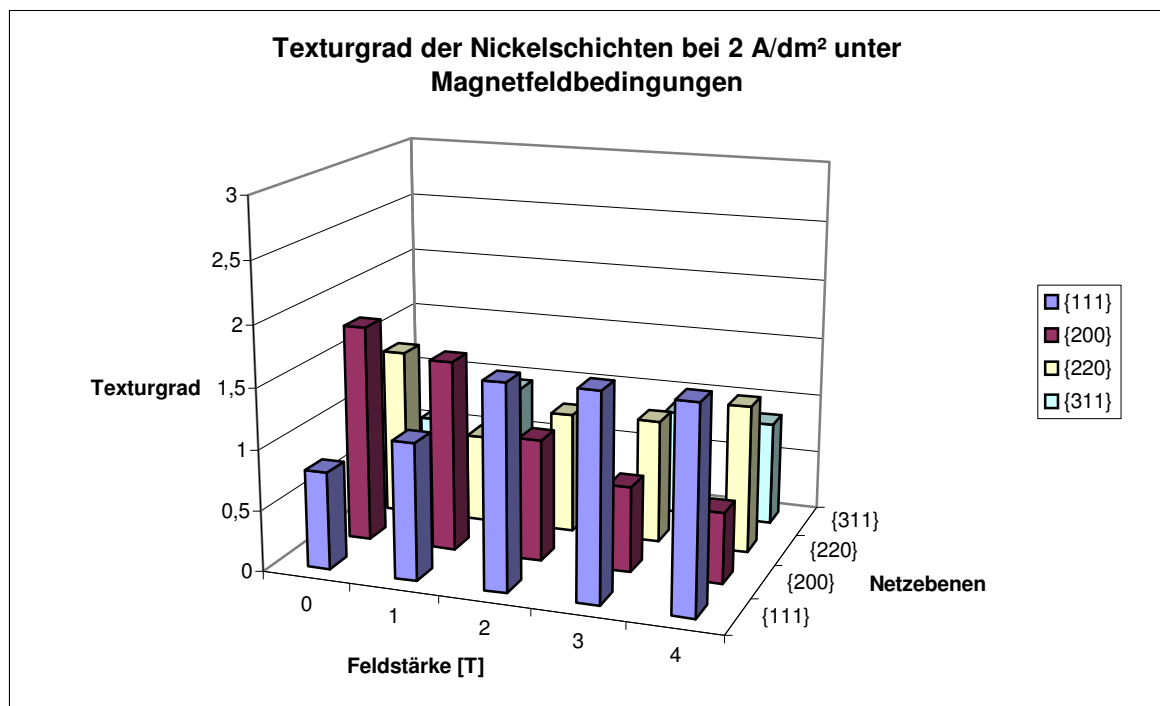


Abb. 60: Grafische Darstellung der Vorzugsorientierung

Eine Orientierung in Richtung der {311}-Netzebene ist nicht gegeben und war auch nicht zu erwarten. Die restlichen Beugungsdiagramme bei  $4 \text{ A/dm}^2$  und  $6 \text{ A/dm}^2$  sowie die Texturgrade sind im Anhang aufgeführt, da sie dasselbe Verhalten zeigen, wie bei den eben genannten Schichten.

### b.) Texturierung der Schicht mit Saccharin und ALS

Bei der Schicht „GESÄ“ ist eine deutliche Ausprägung der Textur in Richtung der {200}-Netzebene zu sehen, deren Maximum bei  $B=0$  T liegt. Im Vergleich zu dem GE-Elektrolyten haben die Zusätze einen deutlichen Einfluss auf den Texturgrad der {200}-Netzebene. Bei  $B=0$  T hat der Texturgrad einen Wert von 4 und sinkt bis 4 T auf etwa 3 ab. D.h., das Magnetfeld hat kaum einen Einfluss auf die Morphologie der

Nickelschicht, da trotz vorhandenem Magnetfeld die Vorzugsorientierung der {200}-Netzebene bestehen bleibt.

Die {111}-Netzebene ist zwar die freiwachsende Form des Nickels, wird aber hier durch die Zusätze Saccharin und ALS fast vollständig unterdrückt und kommt über ein Texturgrad von knapp 1,31 nicht hinaus. Das ist auch in Abb. 61 und Abb. 62 dargestellt. Exakt das gleiche Verhalten ist auch bei 4 A/dm<sup>2</sup> und 6 A/dm<sup>2</sup> zu finden, welche im Anhang aufgeführt sind. Ähnliche Untersuchungen führte Chopart [28] mit Nickelelektrolyten unter Zusatz von 2-Butine-1,4-diol bei geringeren Feldstärken durch und fand eine Vorzugsorientierung in Richtung der {110}-Netzebene, welche mit steigendem Magnetfeld ausgeprägter wurde (siehe Kapitel 2.5.2).

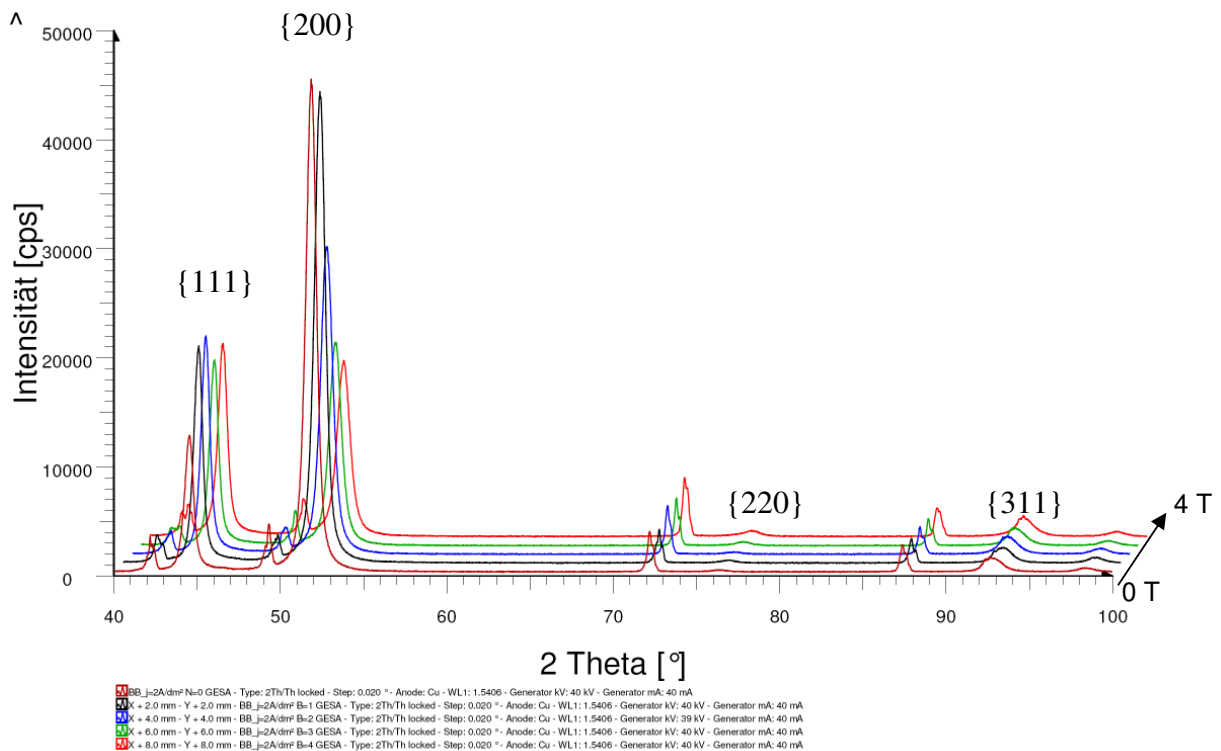


Abb. 61: Vorzugsorientierung der Nickelschicht bei 2 A/dm<sup>2</sup> und B= 0-4 T, mit Saccharin und ALS



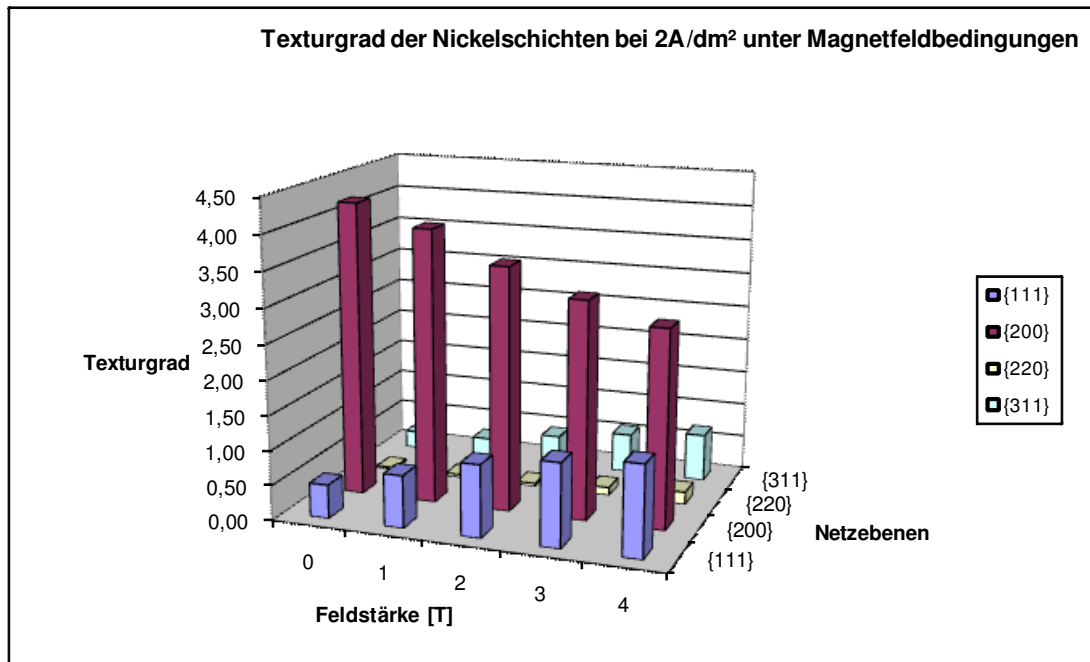
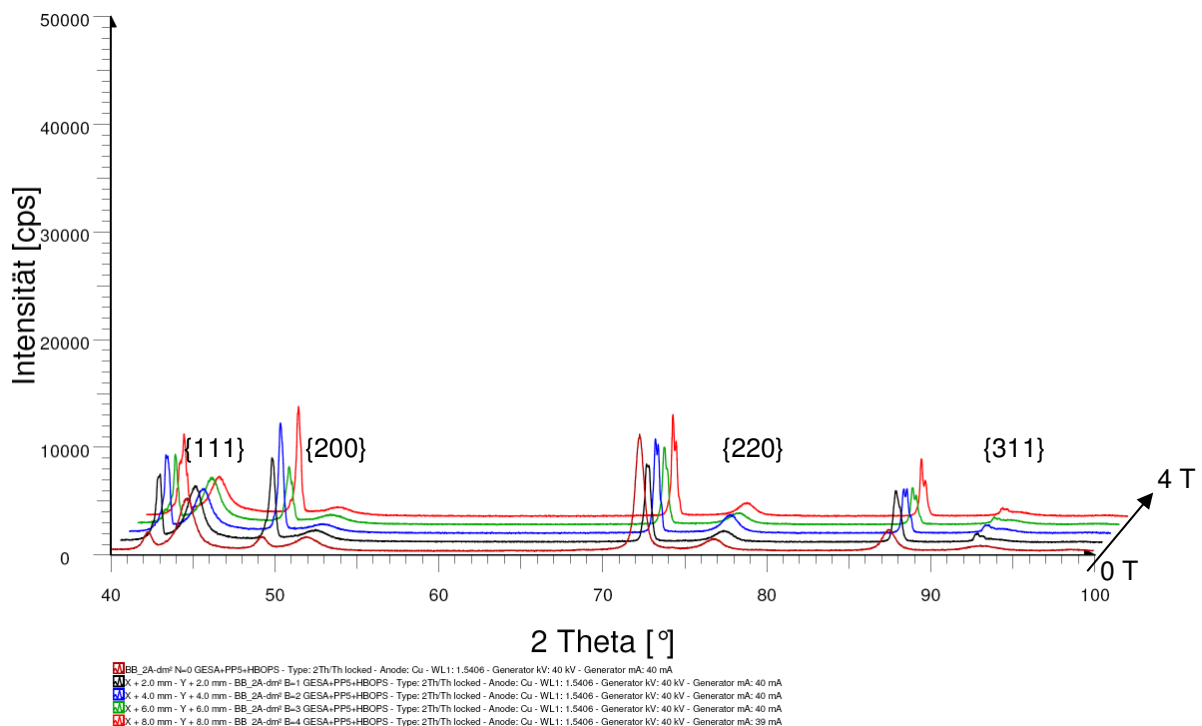


Abb. 62: Grafische Darstellung der Texturgrade

### c.) Texturierung der Schicht mit Saccharin, ALS, PPS und HBOPS

In der nachfolgenden Abb. 63: ist die Orientierung der Schichten mit den Zusätzen Saccharin, ALS, PPS, HBOPS dargestellt.

Abb. 63: Vorzugsorientierung der Nickelschichten bei 2 A/dm<sup>2</sup> und B=0-4 T, GESA, PPS, HBOPS

Vergleicht man das Diagramm mit der Textur des Elektrolyten „GE“ und GESA“ ist festzustellen, dass die Glanzbildner PPS und HBOPS eine Textur völlig unterdrücken. Bei dem Elektrolyt „GESA“ haben die Glanzbildner Saccharin und ALS eine starke Vorzugsorientierung in Richtung der {200}-Netzebene hervorgerufen. Bei der Schicht ohne Zusätze war mit steigender Magnetfeldstärke eine leichte Textur in Richtung der {111}-Netzebene zu verzeichnen.

Es zeigt sich eine deutliche Verkleinerung und Verbreiterung der Peaks, was darauf hindeutet, dass die Zusätze PPS und HBOPS für die Bildung vieler kleiner Kristallite sorgt. Ein Einfluss des Magnetfeldes ist nicht zu sehen, da sich mit steigender Feldstärke die Intensität der Peaks nicht ändert. Es wurde auf eine Berechnung und Darstellung der Texturgrade verzichtet, da es sich um den Unorientierten Dispersionstyp handelt.

## 4.2.2 Untersuchung der Nickeldispersionsschichten

### 4.2.2.1 Schichtdickenverteilung

Der eigentliche Elektrolyt entspricht dem GESA-Elektrolyten, d.h. mit Saccharin und ALS unter Zusatz der jeweiligen Partikel, sowie des Dispergiermittels Melpers. Ohne Magnetfeld wurden keine Abscheidungen durchgeführt, um ein sedimentieren der Partikel ohne Rührung zu vermeiden.

Die Proben mit Partikeln zeigen ein typisches Bild der Schichtdickenverteilung, wie die Abb. 48, 49, 50. Daraus resultiert, dass die Partikel, sowie das Dispergiermittel Melpers kaum einen Einfluss auf die Schichtdickenverteilung oder die Schichtdicke selbst haben. Deshalb werden nur die folgenden 2 Abbildungen ausgewählt.

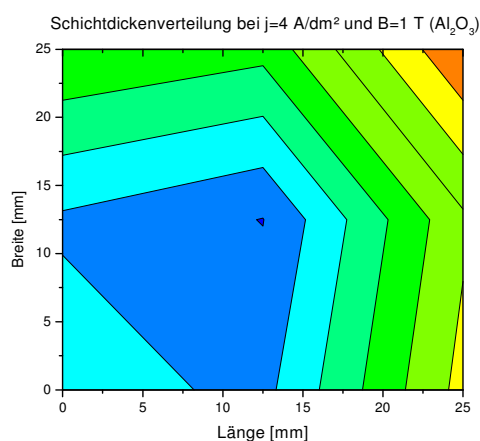


Abb.64: Schichtdickenverteilung bei  $4 \text{ A/dm}^2$  und  $B=1 \text{ T}$  ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

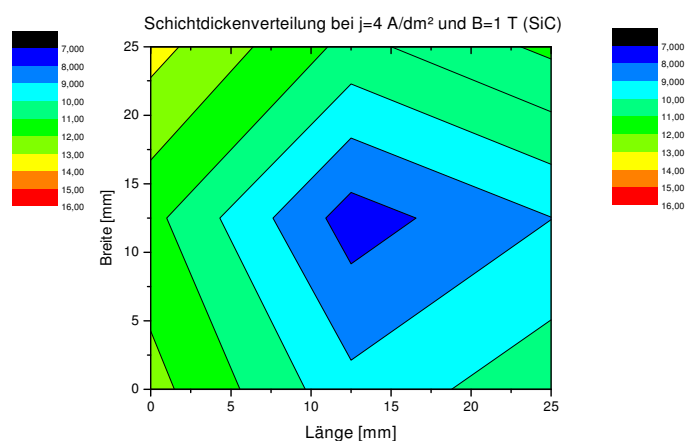


Abb.65: Schichtdickenverteilung bei  $4 \text{ A/dm}^2$  und  $B=1 \text{ T}$  (SiC)

#### 4.2.2.2 Einbaurate der SiC- und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Partikel

Der Einbau der Partikel sollte über den Si- bzw. C-Gehalt, sowie Al-Gehalt mittels GDOES bestimmt werden.

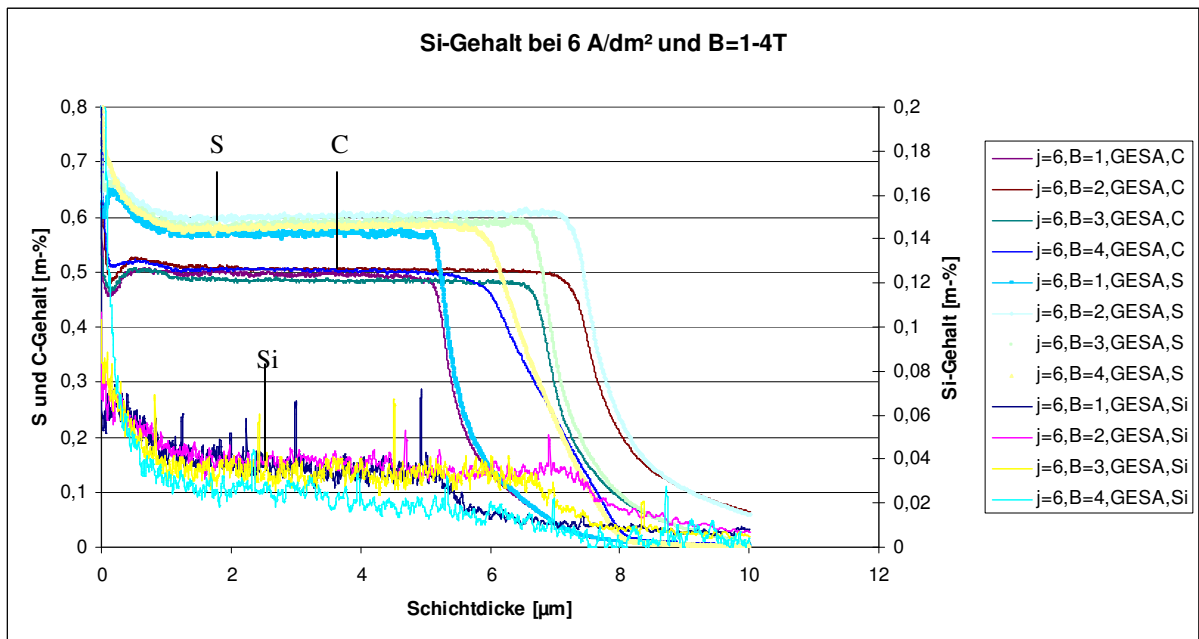
In den nachfolgenden Diagrammen sind die Si- und C-Gehalte bzw. der Aluminium Gehalt der abgeschiedenen Schichten dargestellt. Die Partikelgehalte der Elektrolyte betrugen jeweils bei 20 g/l.

##### - SiC:

Der Si-Gehalt der Schichten liegt zwischen 0,02 % bis 0,04 %. Daraus resultiert ein SiC-Gehalt von 0,06 %. Das bedeutet, dass die Konvektion, die durch das Magnetfeld verursacht wird, nicht ausreicht, um genügend Partikel an die Oberfläche zu transportieren. Außerdem waren die Partikel bis 150 nm groß und damit sehr schwer. Durch die Größe der Partikel war es schwierig diese im Elektrolyten zu stabilisieren.

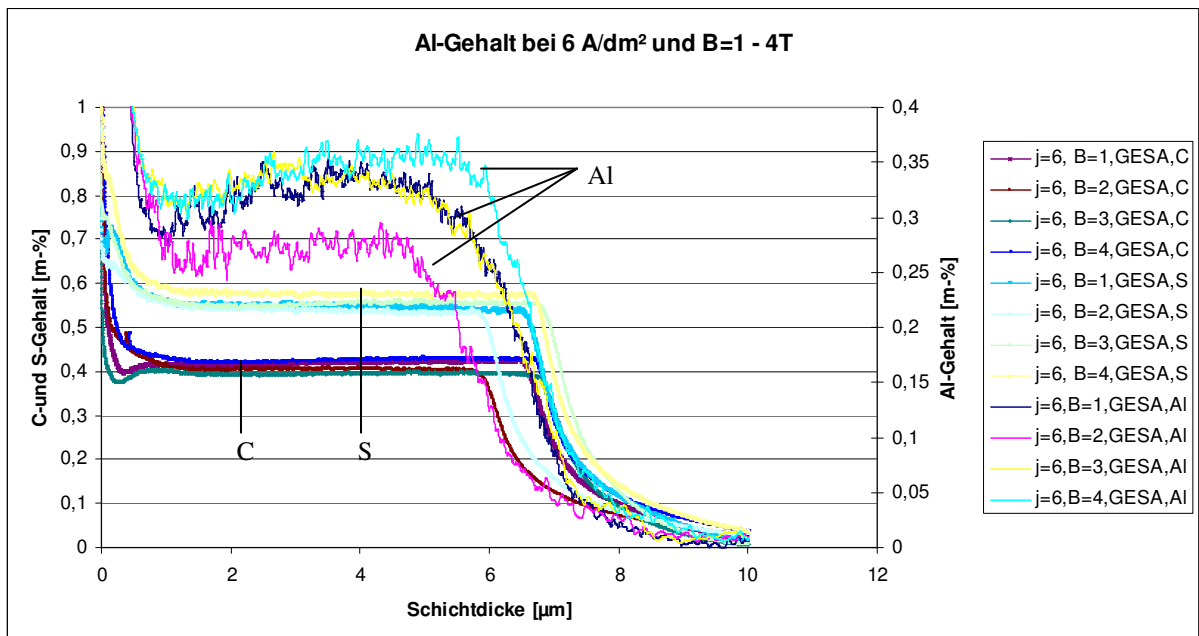
Verschiedene „Handversuche“ haben das bestätigt. Hierbei wurden mit Mehrfachmessungen die Sedimentationsgeschwindigkeiten gemessen. Das heißt, die Geschwindigkeit bis die Partikel um die Hälfte des Elektrolytstandes abgesunken sind. Diese Versuche wurden bei Raumtemperatur und bei der Arbeitstemperatur des Elektrolyten, also 53 °C, durchgeführt. Auffällig war, dass bei der Arbeitstemperatur die Partikel mit etwa zehnfach höherer Geschwindigkeit im Vergleich zur Raumtemperatur zu Boden sanken. Bei Raumtemperatur sedimentierten die Partikel innerhalb von 313 s und bei höheren Temperaturen in 33 s.

Des Weiteren ist auffallend, dass der Kohlenstoffgehalt im Vergleich zum Siliziumgehalt sehr hoch liegt, obwohl der C-Gehalt bei dem „GESA“ Elektrolyten bei 0,02 % liegt. Der Grund hierfür liegt am Dispergiermittel Melpers, dass dieselbe Wirkung hat, wie die Glanzbildner PPS und HBOPS. Es verursacht einen größeren Umsatz von Saccharin und ALS. Dieses Mittel bewirkt auch einen höheren Schwefelgehalt der bei ca. 0,6 % liegt, sowohl bei SiC-Partikeln als auch bei Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Partikeln. Die C- und S-Gehalt der Nickeldispersionsschichten verhalten sich wie bei den Schichten aus dem Elektrolyten „GESA, PPS, HBOPS“, bei 3 T. Es ist aber keine Abhängigkeit von der Feldstärke sichtbar, die Konzentrationen von C und S verlaufen konstant (vgl. Abb. 66).

Abb. 66: Si und C Gehalt bei 6 A/dm<sup>2</sup> und B=1-4 T

- **Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Im nachfolgenden Diagramm ist der Aluminium-, Kohlenstoff- und Schwefelgehalt der Nickeldispersionsschichten mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dargestellt.

Abb. 67: Al-Gehalt bei 6 A/dm<sup>2</sup> und B=1-4 T

Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist der Aluminiumgehalt auf der rechten „y“-Achse und der S- und C-Gehalt auf der linken „y“-Achse dargestellt.

Der Aluminiumgehalt ist im Vergleich zum Siliziumgehalt zwar deutlich höher, liegt aber auch nur bei ca. 0,32%. Der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Gehalt, der aus dem Al-Gehalt berechnet

wurde, liegt bei 0,6%. Damit ist er zwar gering, aber 10-mal höher als der SiC-Gehalt. Der Gehalt verläuft über die Schichtdicke konstant. Das heißt, dass nicht nur die beim Eintauchen adsorbierten Partikel in die Schicht eingebaut wurden, sondern auch während der gesamten Abscheidung Partikel an die Oberfläche transportiert wurden. Die bessere Einbaurate liegt daran, dass die Partikel kleiner und leichter waren. Die Partikel waren nahezu 12 Stunden stabil, bis eine einsetzende Sedimentation sichtbar wurde. Dadurch konnte der Elektrolyt besser stabilisiert werden. Durch die geringe Einbaurate ist deutlich geworden, dass die durch den MHD-Effekt hervorgerufene Elektrolytströmung vermutlich nicht ausreicht, um signifikant hohe Einbauraten zu erzielen.

#### 4.2.2.3 Texturierung der Nickeldispersionsschicht

Im folgenden Diagramm ist die Textur der Nickeldispersionsschicht mit SiC-Partikeln dargestellt. Abgeschieden wurden diese Schichten bei  $2 \text{ A/dm}^2$  und  $B=0-4 \text{ T}$ . Da die Diagramme mit SiC bei  $4 \text{ A/dm}^2$  und  $6 \text{ A/dm}^2$ , sowie alle Diagramme mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  qualitativ und quantitativ gleich sind, wird nur auf dieses eingegangen und die restlichen Abbildungen sind im Anhang aufgeführt.

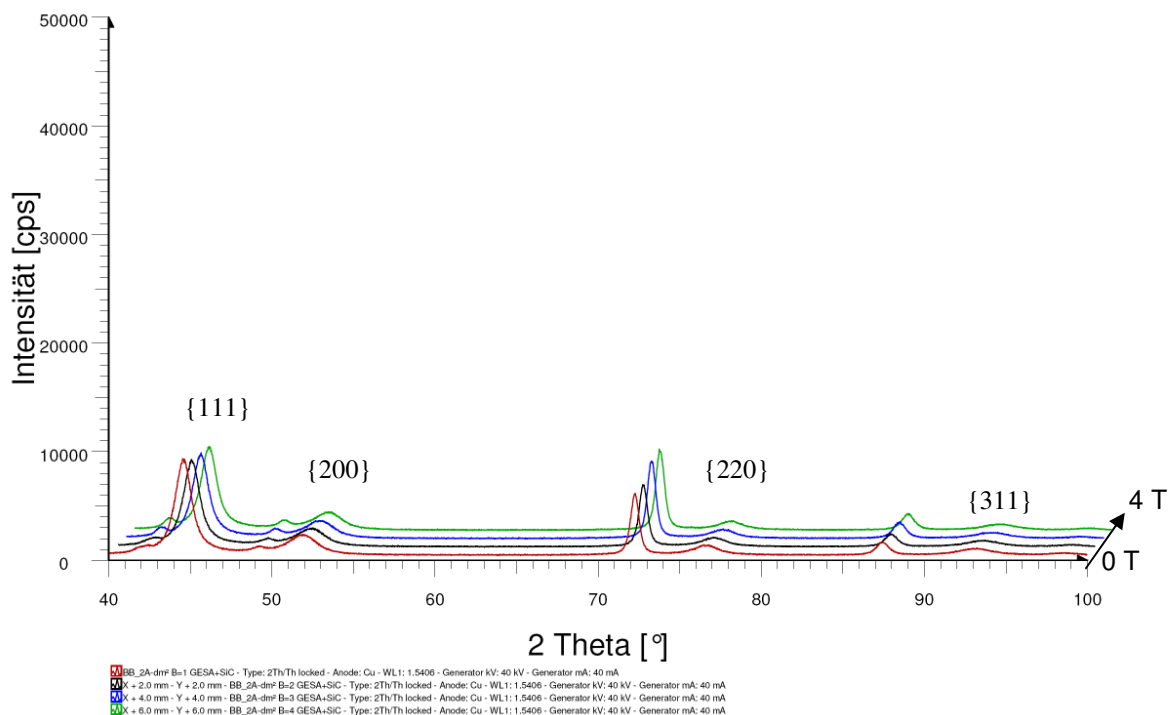


Abb.68: Vorzugsorientierung der Nickeldispersionsschicht mit SiC bei  $2 \text{ A/dm}^2$  und  $B=0-4 \text{ T}$

Das Ergebnis des Röntgenbeugungsdiagramms zeigt keine Vorzugsorientierung der Nickeldispersionsschicht. Bei den Netzebenen {200}, {220}, {311} sind kaum Reflexe sichtbar. Der Peak der {111}-Netzebene zeigt eine Intensität von ca. 10000, aber der daraus resultierende Texturgrad liegt bei 1 und somit sind hier keine Texturen vorhanden. Die Ursache liegt wiederum am Dispergiermittel Melpers, es verhält sich anscheinend analog zu PPS und HBOPS. Es verursacht einen besseren Umsatz von Saccharin und ALS. Daraus resultiert, dass auch hier die Röntgenpeaks kleiner und breiter werden und damit viele kleine Kristallite gebildet werden. Der Unorientierte Dispersionstyp ist voll ausgebildet.

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

Beim Entstehen dieser Arbeit ist klar geworden, dass der Magnetohydrodynamische Effekt ein komplexes Thema mit vielen Aspekten ist. In dieser Arbeit wurde zum einen der MHD-Effekt an starren Elektroden untersucht und zum anderen in Kombination mit der rotierenden Scheibenelektrode. In der Literatur wird die schwache Wirkung des Magnetfeldes auf die Hydrodynamik weitgehend immer unter Berücksichtigung bzw. in Konkurrenz zum gravitativen Einfluss beschrieben. Untersuchungen mit erzwungener Konvektion gibt es nur bei niedrigen Magnetfeldstärken. In dieser Arbeit konnte experimentell eine Scheibenelektrode aufgebaut werden, mit der eine Rotation auch bei hohen Magnetfeldstärken möglich ist. Ausgehend von den Untersuchungen von Petzoldt, dass das Magnetfeld nur geringe Strömungen in Abhängigkeit von der Konzentration des Elektrolyten auslöst und damit zu entsprechend geringen Drehzahlen einer rotierenden Scheibenelektrode korrespondiert, wurde in dieser Arbeit die direkt Überlappung beider Effekte untersucht. Die Ergebnisse zeigten, dass sich ab Drehzahlen von ca. 300 Umdrehungen pro Minute, unabhängig von der Magnetfeldstärke, das Levich-Verhalten der rotierenden Elektrode ausbildet. D.h., der Stoffübergang wird allein durch die Rotation bestimmt und nicht durch das Magnetfeld. Hinzu kommt, dass sich Magnetfeld und Strömungsfeld nicht additiv überlagern. Insbesondere bei großen Magnetfeldstärken, über 3 T, kommt es zu einer Abnahme der Stoffübergangszahl bei der niedrigsten Drehzahl von ca. 150 U/min. Der Bereich mit kleineren Drehzahlen konnte hier nicht untersucht werden, da es aufgrund des pneumatischen Antriebs erst ab Drehzahlen von 150 U/min zu einer konstanten Rotation kam.

Bei Untersuchungen zum Volumen- und Geometrieinfluss wurde deutlich, dass das Elektrolytvolumen kaum eine Rolle spielt, aber die Geometrie. Hierbei schwankten die  $k_L$ -Werte um den Faktor 2, je nach Zellgeometrie. Das bedeutet, dass bei weiterführenden Experimenten zum MHD-Effekt immer der exakte Versuchsaufbau dokumentiert werden muss, damit die Messergebnisse reproduzierbar und vergleichbar sind. Vor allem sollten in weiterführenden Arbeiten Strömungsmodelle und Modelle des elektrischen Feldes angefertigt werden, um den Geometrieinfluss „greifbar“ darzustellen. Optische Methoden, wie die Particle Image Velocimetry (PIV),

könnten auch von Nutzen sein. Auch für die Kombination mit der Scheibenelektrode wären Strömungsmodelle oder die PIV hilfreich, damit man den Einfluss der einen auf die andere Strömung darstellen kann.

Zusätzlich zur Untersuchung der Hydrodynamik wurden Untersuchungen zur Klärung des MHD-Effektes auf die Nickel- und Nickeldispersionsabscheidung durchgeführt. Hierbei wurde nicht nur die Magnetfeldstärke verändert, sondern auch Stromdichte, Art der organischen Zusätze und die Partikelart. Die Schichten wurden umfassend charakterisiert, der S- und C-Gehalt bestimmt, Schichtdicke und Schichtverteilung gemessen, Partikeleinbau sowie die Vorzugsorientierung der verschiedenen Nickel-elektrolyte.

Ohne Partikel war mit dem Standard-Waats-Nickel-Elektrolyten eine leichte Vorzugsorientierung in Richtung der {111}-Netzebene zusehen, welche mit steigender Magnetfeldstärke zunahm. Bei dem „GESA“ Elektrolyt war die {200}-Netzebene die bevorzugte Textur, welche sich unabhängig von der Magnetfeldstärke ausbildete. Die Schicht mit den Glanzbildnern PPS und HBOPS zeigten keine Textur, aber einen hohen Anteil an Kohlenstoff und Schwefel, welche bei einer Magnetfeldstärke von 3 T das Maximum erreichten.

Bei der Abscheidung von Nickeldispersionsschicht kann festgestellt werden, dass die Hydrodynamik, welche durch das Magnetfeld verursacht wird, zu schwach ist, um eine signifikante Steigerung des Partikeleinbaus zu erreichen, sowohl mit SiC- als auch mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Partikeln. Es konnte auch keine Steigerung des Schwefel- oder Kohlenstoffgehaltes, durch das Magnetfeld, festgestellt werden, aber durch das Dispergiermittel Melpers, welches einen ähnlichen Effekt aufweist, wie die Zusätze PPS und HBOPS. Es verursacht, analog zu PPS und HBOPS, einen besseren Umsatz der Glanzbildner Saccharin und ALS.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass diese Arbeit einige wichtige Punkte aufzeigt, die so in der Literatur noch nicht explizit dargestellt wurden. Das bedeutet vor allem, dass beim Recherchieren in der Literatur immer darauf geachtet werden muss, dass der Versuchsaufbau, inklusive elektrochemischer Zelle, genau beschrieben wird. Bei weiterführenden Untersuchungen muss genau geklärt werden, welche Kräfte beim MHD-Effekt vorrangig sind. In Zukunft sollten Untersuchungen mit mathematischen Strömungsmodellen oder der Particle Image Velocimetry stattfinden, damit die globale Strömungsstruktur dargestellt werden kann und dadurch der MHD-Effekt besser verstanden wird. Solche Untersuchungen könnten



auch Anwendung beim „Befüllen“ von Mikrostrukturen finden. Hier kann geklärt werden, ob das Magnetfeld auch in der Mikrostruktur, besonders bei hohen Aspektverhältnissen, eine Strömung erzeugt. Somit würde die Abscheidung nicht nur diffusionsgesteuert ablaufen.

## Formelzeichen

FORMELZEICHEN	Bedeutung	Einheit
$a_i$	Aktivität	
$A$	Fläche	$\text{dm}^2$
$B$	Magnetische Flussdichte	$T$
$c_i$	Konzentration	$\text{mol/l}$
$D$	Diffusionskoeffizient	$\text{m}^2/\text{s}$
$f_i$	Aktivitätskoeffizient	
$F$	Faraday - Konstante	$\text{As/mol}$
$F_L$	Lorentzkraft	$N$
$F_P$	Paramagnetische Kraft	$N$
$h$	Plancksches Wirkungsquantum	$6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$
$H$	Magnetische Feldstärke	$\text{A/m}$
$I$	Stromstärke	$A$
$j$	Stromdichte	$\text{A/dm}^2$
$j_{\text{dgr}}$	Grenzstromdichte	$\text{A/dm}^2$
$l$	Länge	$\text{cm}$
$m$	Masse	$g$
$M$	Molare Masse	$\text{g/mol}$
$N$	Drehzahl	$\text{N/min}$
$R$	Universelle Gaskonstanten	$\text{J/molK}$
$t$	Zeit	$s$
$T$	Temperatur	$K, ^\circ C$
$v$	Geschwindigkeit	$\text{m/s}$
$z$	Anzahl der Elektronen	
$\chi_m$	Suszeptibilität	$\text{m}^3/\text{mol}$
$\delta_N$	NERNSTsche Diffusionsschichtdicke	$\mu\text{m}$
$\varepsilon$	Potential	$V$
$\varepsilon^0$	Standardelektrodenpotential	$V$
$\omega$	Winkelgeschwindigkeit	$\text{s}^{-1}$
$\eta$	Überspannung	$V$
$\nu$	Kinematische Viskosität	$\text{cm}^2/\text{s}$

## QUELLENVERZEICHNIS

- [1] T. Z. Fahidy, *Electrochimica Acta* 18(1973)607
- [2] Hermann Jehn, *Galvanische Schichten*, 2. neubearbeitete und erweiterte Auflage. – Renning – Malmsheim, expert – Verlag 1999
- [3] G. Hinds, F. E. Spada, J. M. D. Coey, T. R. Ni Mhiochain, M. E. G. Lyons, Magnetic Field Effects on Copper Electrolysis, *J. Phys. Chem. B* 2001, 105, 9487-9502
- [4] Carl H. Hamann, Wolf Vielstich, *Elektrochemie*, 3.vollständig überarbeitet Auflage, 1998
- [5] Praktikum – Schichteigenschaften – Versuch 3, Hydrodynamik – Stofftransport, TU – Ilmenau
- [6] F. Erler, „Herstellung und Eigenschaften von Nickeldispersionswerkstoffen mit nanoskaligen Oxidkeramikpartikeln“, Dissertation, TU Ilmenau, 2005
- [7] D.Thiemig, „Investigation on the Mechanism of Electrodeposition and the Structure-Properties Correalation of Nickel Nanocomposite“, Dissertation, TU Dresden, 2008
- [8] Renata Orinakova, Andrea Turonova,u.a Recent developments in the electrodeposition of nickel and some nickel-based alloys, *Journal of Appl. Electrochemistry* 36 (2006) 957
- [9] C. Jakob, Vorlesung Galvanotechnische Verfahren, TU Ilmenau, 2008
- [10] A.Bund, H. Kuehnlein, Magnetic field effects in electrochemical reactions, *Electrochimica Acta* 49 (2003) 147-152

- [11] Franziska Petzoldtt, „Untersuchung zur magneto – hydrodynamischen Konvektion an ebenen und mikrostrukturierten Elektroden“, Diplomarbeit, TU Ilmenau, 2006
- [12] J. P. Chopart, J. Douglade, P. Fricoteaux, A. Olivier, Electrodeposition and Electrodisolution of Copper with a Magnetic Field, *Electrochimica Acta* 36(1991) 459-463
- [13] O. Aaboubi, J. P. Chopart, J. Douglade, A. Olivier, Magnetic Field on Mass Transport, *Journal of the Electrochemical Society* 137(1990)1796
- [14] T. Weier, A. Bund, M. Uhlemann, Confinement of paramagnetic ions under magnetic field influence: Lorentz- versus concentration gradient force based explanations, *Electrochemistry Communications* 9 (2007), 2479-2483
- [15] R. Aogaki, Magnetic Field effects in electrochemistry, 4<sup>th</sup> PAMIR Conference on MagnetoHydroDynamic at Dawn of third Millenium 2000, 321
- [16] R. Aogaki, Micro-MHD Effects on Electrodeposition under Parallel and Vertical Magnetic, 203<sup>rd</sup> Meeting of the American electr. Soc. Paris 2003
- [17] T. Weier, M. Uhlemann, Copper deposition and dissolution in seemingly parallel electric and magnetic fields: Lorentz force distributions and flow configurations, *J Solid State Electrochem.* 11 (2007) 687-701
- [18] J. P. Chopart, O. Aobubi, E. Merienne, A. Olivier, J. Amblard MHD-control on limiting Faradaic currents, *Energy Conversation and Management* 43 (2002) 365-371
- [19] T. Weier, J. Hüller, G. Gerbeth, F-P Weiss, Lorentz force influence on momentum and mass transfer in natural convection copper electrolysis, *Cemical Engineering Science* 60 (2005), 293-295

- [20] T. Weier, C. Cierpka, J. Hüller, G. Gerbeth, Velocity Measurements and Concentration Field Visualizations in Copper Electrolysis under the influence of Lorentz Forces and Buoyancy, *Magnetohydrodynamics* 42 (2006), 379-387
- [21] J. L. Stojak, J. Fransaer, J. B. Talbot, Review of Electrodeposition, *Electrochemical Science and Engineering*, 7 (2001) 193-221
- [22] G. Gouy: Sur la Fonction Electrocapillaire; *Annales de Physique*, 9e serie, VII (Mars-Avril 1917), 129 -184
- [23] D. J. Chapman : A contribution to the theory of electrocapillarity, *Phil. Mag.* 25 (1913), 475-481
- [24] H. Helmholtz: Studien über elektrische Grenzschichten, *Anal. der Physik und Chemie*, Neue Folge 7 (1879), 337-382
- [25] O. Stern: Zur Theorie der elektrolytischen Doppelschicht: *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie* 30 (1924) 21/22, 508-516
- [26] C. Jakob, Vorlesung Galvanotechnische Verfahren, TU Ilmenau, 2008
- [27] H. Fischer, *Elektrolytische Abscheidung und Elektrokristallisation von Metallen*, Springer-Verlag, 1954
- [28] O. Devos, J. P. Chopart, Magnetic Field Effects on Nickel Electrodepositions, *J. Electrochem. Soc.*; 145 (1998) 401
- [29] Epelboin, Inhibition and Nickel electrocrystallization, *Journal of Appl. Electrochemistry* 9 (1979) 233-242
- [31] S. Höland, "Aufbau und Test von rotierenden Elektroden für Magnetfelduntersuchung", Studienarbeit, TU Ilmenau, 2009
- [32] K. Nitzsche, *Schichtmesstechnik*, 1. Auflage, Vogelbuchverlag, 1997
- [33] Fischern GmbH, Geräte zur Schichtdickenmessung, Sindelfingen
- [34] [www.tazgmbh.com](http://www.tazgmbh.com)

- [35] R. V. Bucur, Adriana Bartes, V. Mecea, Kinetic Measurements on a stationary Disk Electrode in a uniformly Rotating Fluid (SDERF) – I. The limiting Diffusion current in the  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ - $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ -System, *Electrochimica Acta*, 23 (1977) pp.643-646
- [36] persönliche Mitteilung von U. Schmidt, M. Lerp, TU Ilmenau
- [37] persönliche Mitteilung von Dr. Karcher, TU Ilmenau

## Anhang

### 1. Elektrolytansatz: 1 Liter K3/K4

- Einwaagen:

$K_3[Fe(CN)_6]$  reinst zur Analyse, VEB Jenapharm; Laborchemie Apolda

- $m_{\text{theoretisch}} = 65,85 \text{ g}$
- $m_{\text{praktisch}} = 65,87 \text{ g}$

$K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ , reinst zur Analyse, VEB Jenapharm, Laborchemie Apolda

- $m_{\text{theoretisch}} = 84,48 \text{ g}$
- $m_{\text{praktisch}} = 84,49 \text{ g}$

NaOH

- $m_{\text{theoretisch}} = 8 \text{ g}$
- $m_{\text{praktisch}} = 8 \text{ g}$
- NaOH in 800 ml destillierten Wasser mit Magnetrührer gelöst, danach 200ml aus Messzylinder aufgefüllt
- $K_3$  in 400 ml NaOH gelöst → leicht löslich
- $K_4$  in 400 ml NaOH gelöst → schwer löslich
- Vermischen beider Lösung und bis Eichstrich mit NaOH auffüllen

### 2. Analyse der Elektrolytbestandteile:

Die zur Analyse notwendigen Lösungen waren vorhanden oder wurden frisch hergestellt.

- Bestimmung der Natronlauge mittels 702 SM Titrimo
- Vorlage:
  - 5,0 ml Probe
  - Maßlg.: 0,1 N  $HNO_3$
  - Elektrode: EM A 1

Hierbei wurde zu der Probe die Maßlösung hinzu titriert und die bei der Spannungsänderung entstandenen Extrempunkte bestimmt. Da eine Doppelbestimmung durchgeführt wurde, erhielt man ein Mittelwert der Konzentration von

- $c = 0,170 \text{ mol/l NaOH}$
- Iodometrische  $\text{Fe}^{3+}$ -Bestimmung
- Vorlage:
  - 5 ml Probe mit 100 ml  $\text{H}_2\text{O}$
  - 20 ml 1N HCl
  - 50 ml 0,1N KI
  - 25 ml  $\text{ZnSO}_4$
  - 1 ml Stärke-Lösung

Hierbei wurde mit 0,1 N  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  – Lsg titriert, wobei 5 ml aus der Bürette direkt in die Vorlage gegeben wurde und danach tröpfchenweise weiter titrierte, bis der Farbumschlag von blau nach weiß eintrat. Auch hier wurde eine Doppelbestimmung durchgeführt, was zu einer Titriermenge von 9,5 ml und 9,7 ml  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  führte. Da 1 ml  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung 32,926 mg  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  entspricht, ergibt das eine durchschnittliche Konzentration von

- $c = 0,196 \text{ mol/l K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
- Bestimmung von  $\text{Fe}^{2+}$  mittels Cer(IV)-Lösung und Ferroin als Indikator
- Vorlage:
  - 2 ml Probe
  - 150 ml  $\text{H}_2\text{O}$
  - 1 Tropfen Ferroin
  - 5 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (96 – 98 %-ige)

Die Titration erfolgte hier gleich von Beginn an tröpfchenweise mit 0,1 N Cer(IV)-Sulfatlösung, damit der spontan einsetzende Farbumschlag von orange nach grün/blau nicht verpasst wird. Bei dieser Titrationsmethode ist darauf zu achten, dass nur maximal 1 Tropfen des Ferroins verwendet wird, damit man nicht das Eisen des Indikators mitbestimmt. Hierbei entspricht 0,1 N Cer(IV) – Sulfatlösung = 5,5847 mg  $\text{Fe}^{2+}$ .

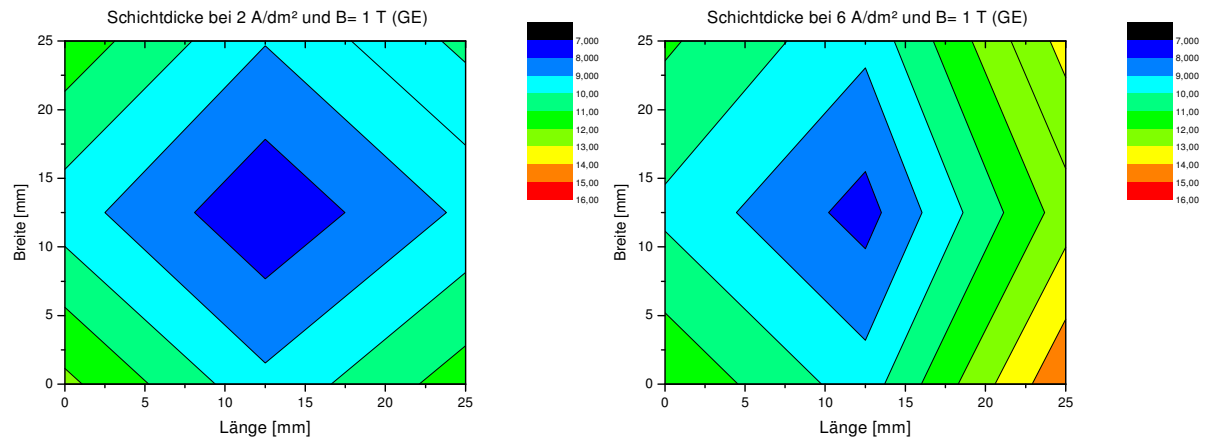
- $c = 0,21 \text{ mol/l K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$



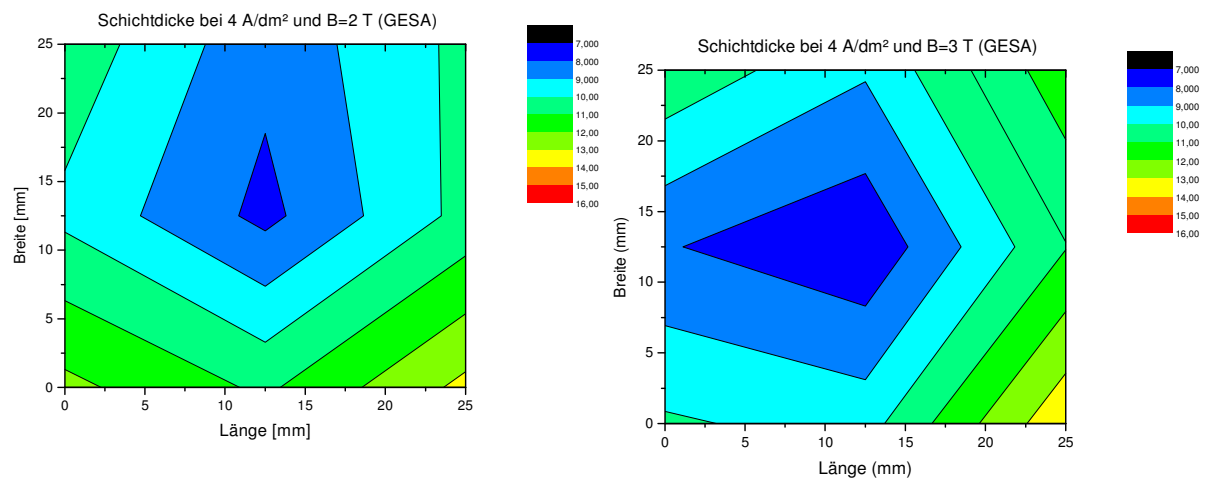
### 3. Schichtdickenprofile

Einige Ausgewählte Beispiele der Schichtdickenprofile sind in den nachfolgenden Abbildungen dargestellt:

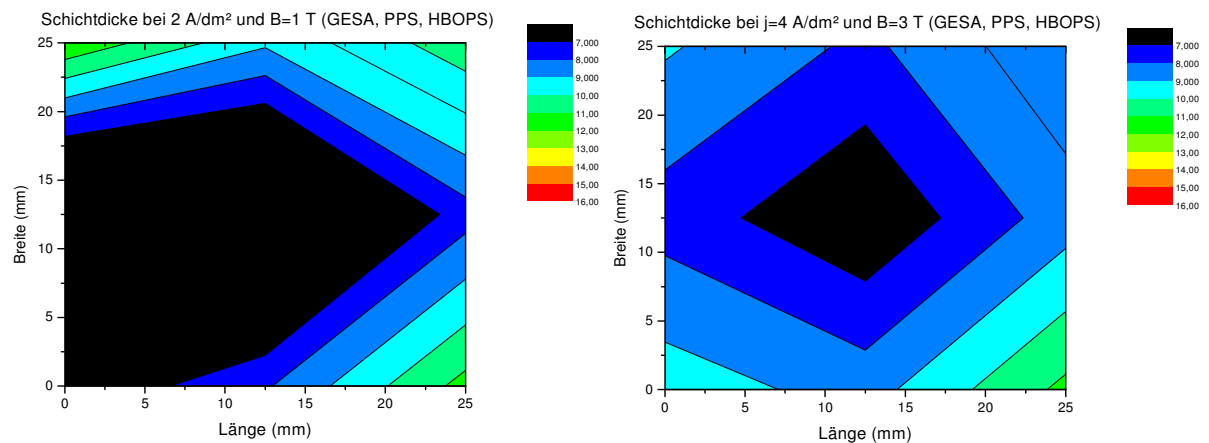
- Standard-Watts-Nickel-Elektrolyt



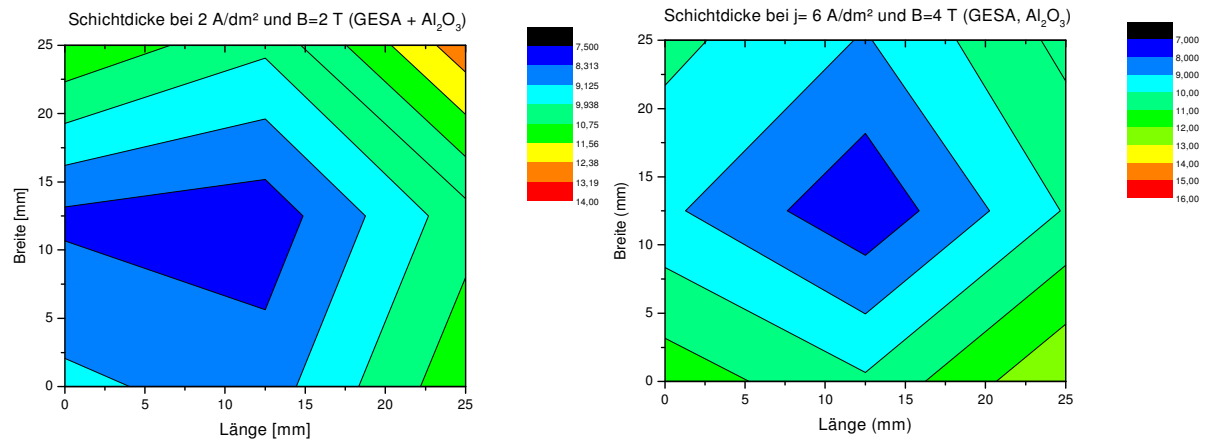
- „GESA“-Elektrolyt



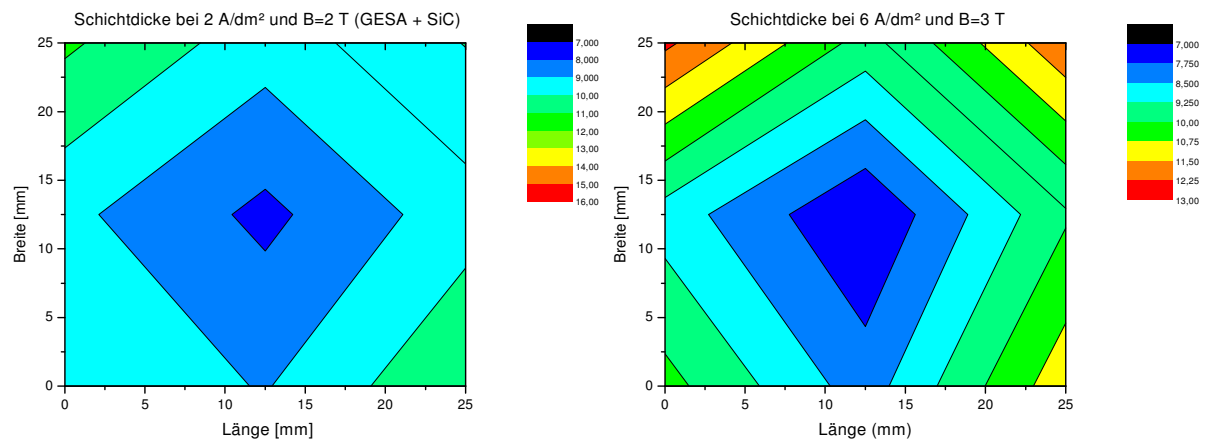
- „GESA“-Elektrolyt mit PPS und HBOPS



- „GESA“-Elektrolyt mit Melpers und  $\text{Al}_2\text{O}_3$

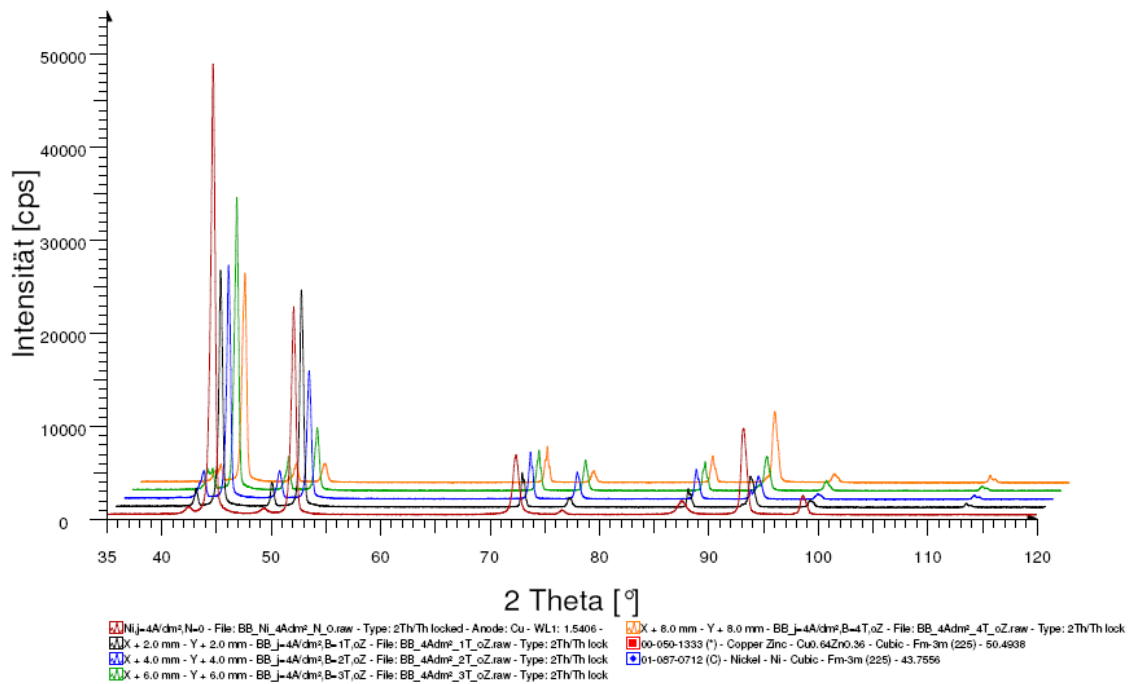


- „GESA“-Elektrolyt mit Melpers und SiC

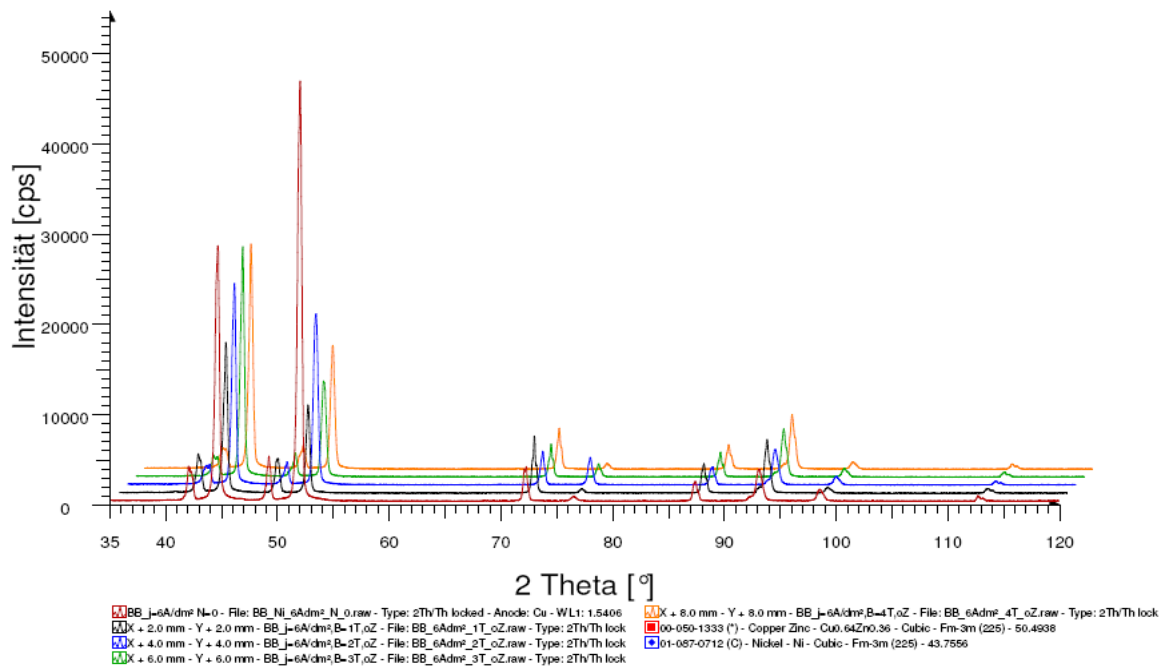


#### 4. Vorzugsorientierung

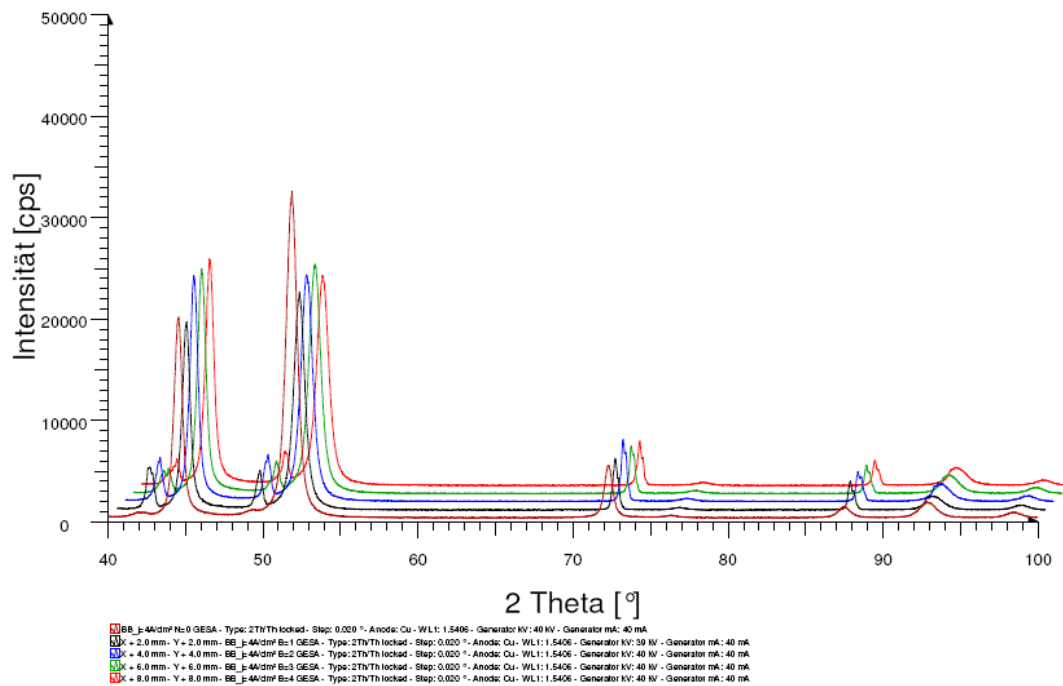
- Standard-Watts-Nickel-Elektrolyt bei 4 A/dm<sup>2</sup>



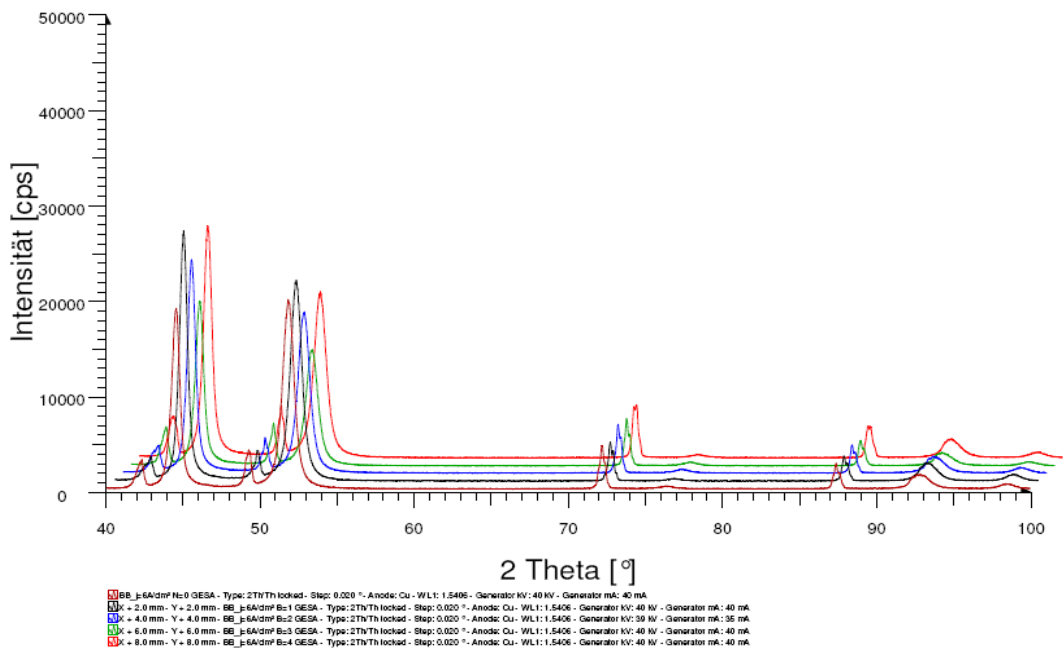
- Standard-Watts-Nickel-Elektrolyt bei 6 A/dm<sup>2</sup>



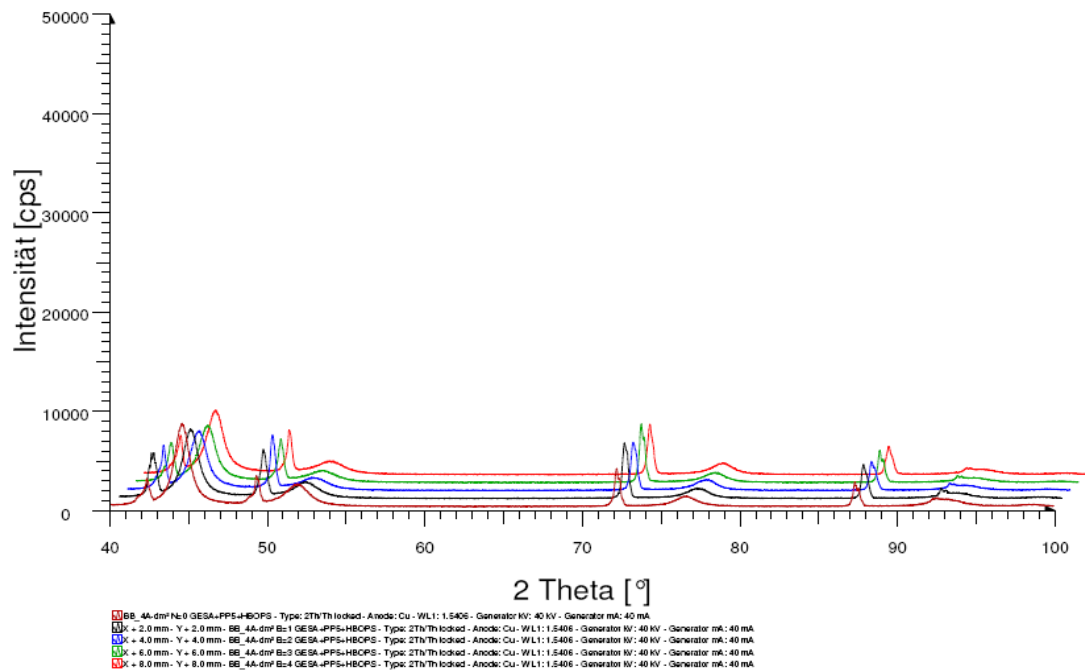
- „GESA“-Elektrolyt bei 4 A/dm<sup>2</sup>



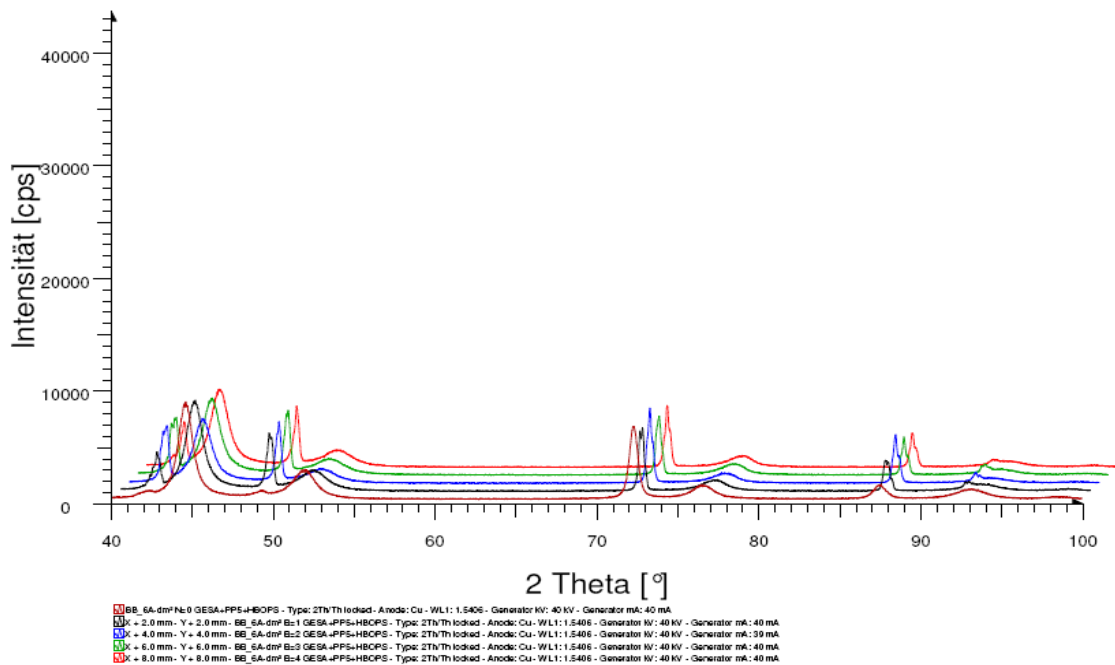
- „GESA“-Elektrolyt bei 6 A/dm<sup>2</sup>



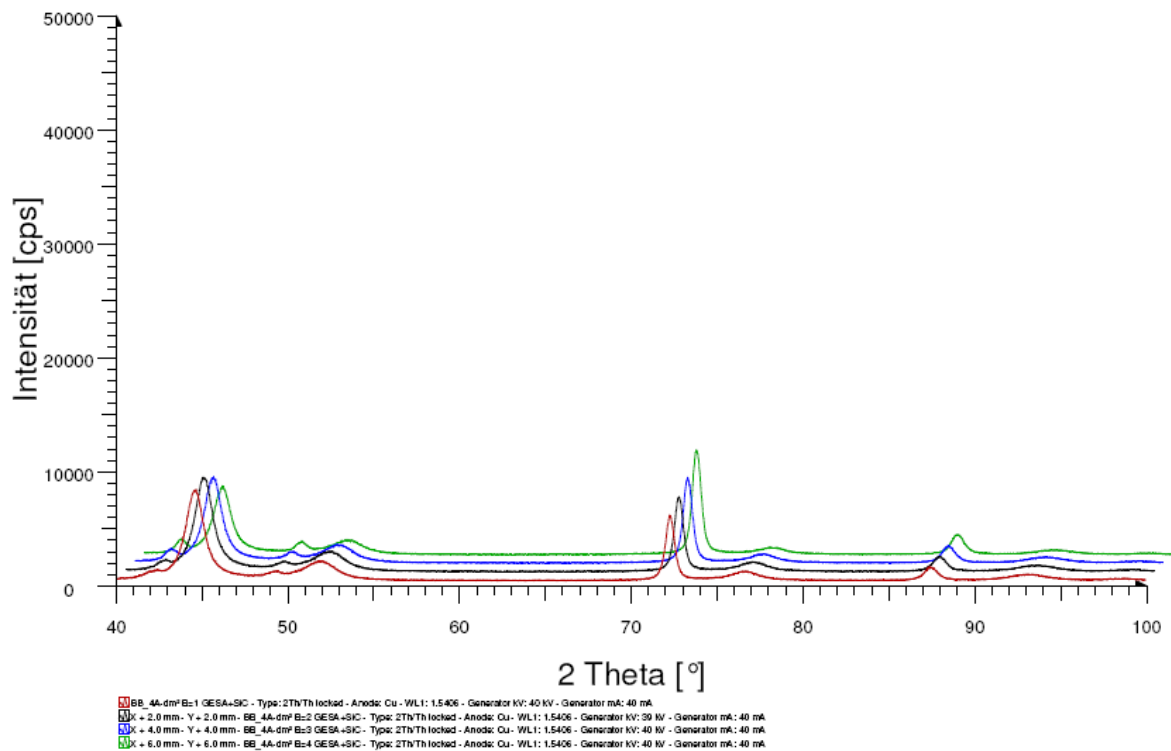
- „GESA“-Elektrolyt mit PPS und HBOPS bei 4 A/dm<sup>2</sup>



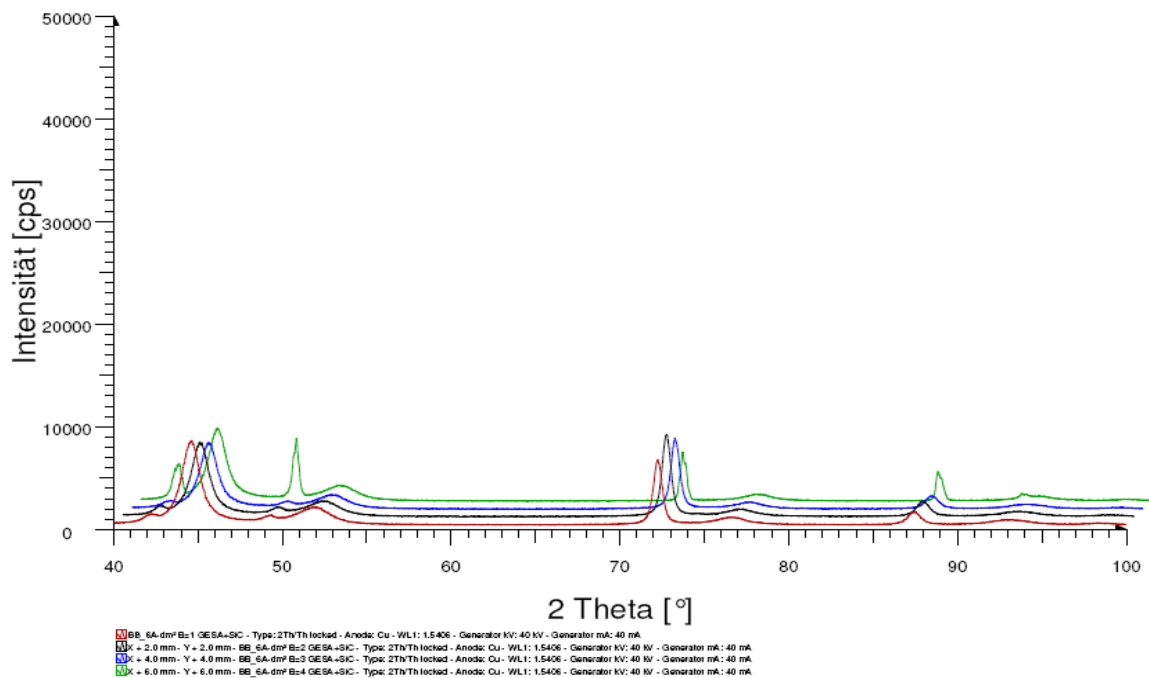
- „GESA“-Elektrolyt mit PPS, HBOPS bei 6 A/dm<sup>2</sup>



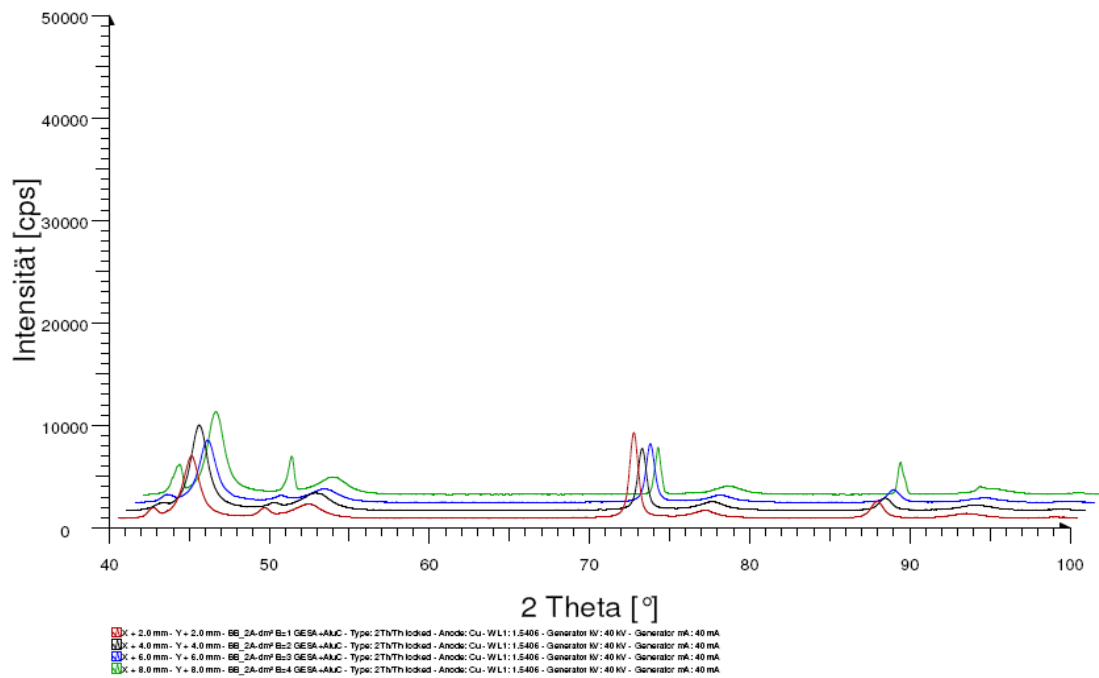
- „GESA“-Elektrolyt mit Melpers, SiC bei 4 A/dm<sup>2</sup>



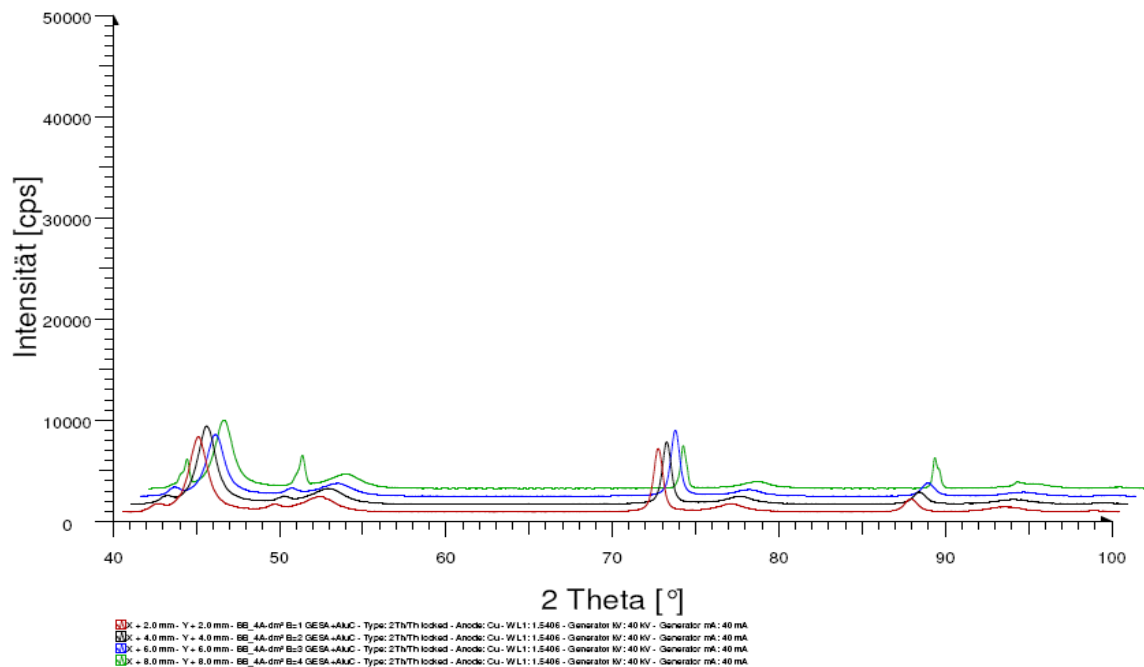
- „GESA“-Elektrolyt mit Melpers, SiC bei 6 A/dm<sup>2</sup>



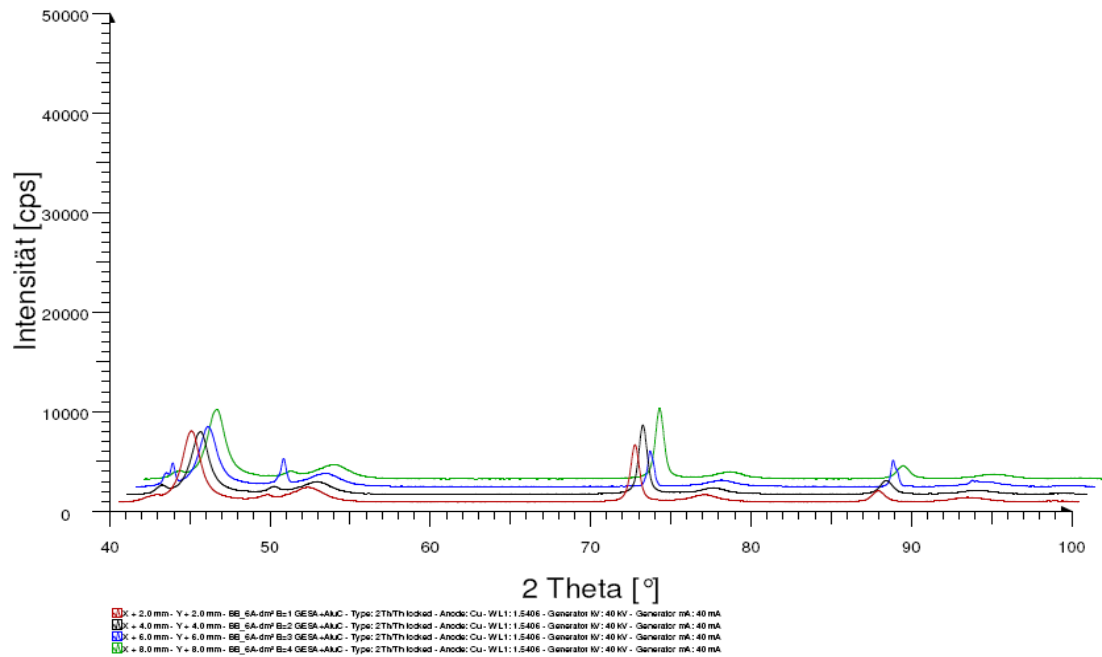
- „GESA“-Elektrolyt mit Melpers,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bei 2 A/dm<sup>2</sup>



- „GESA“-Elektrolyt mit Melpers,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bei 4 A/dm<sup>2</sup>

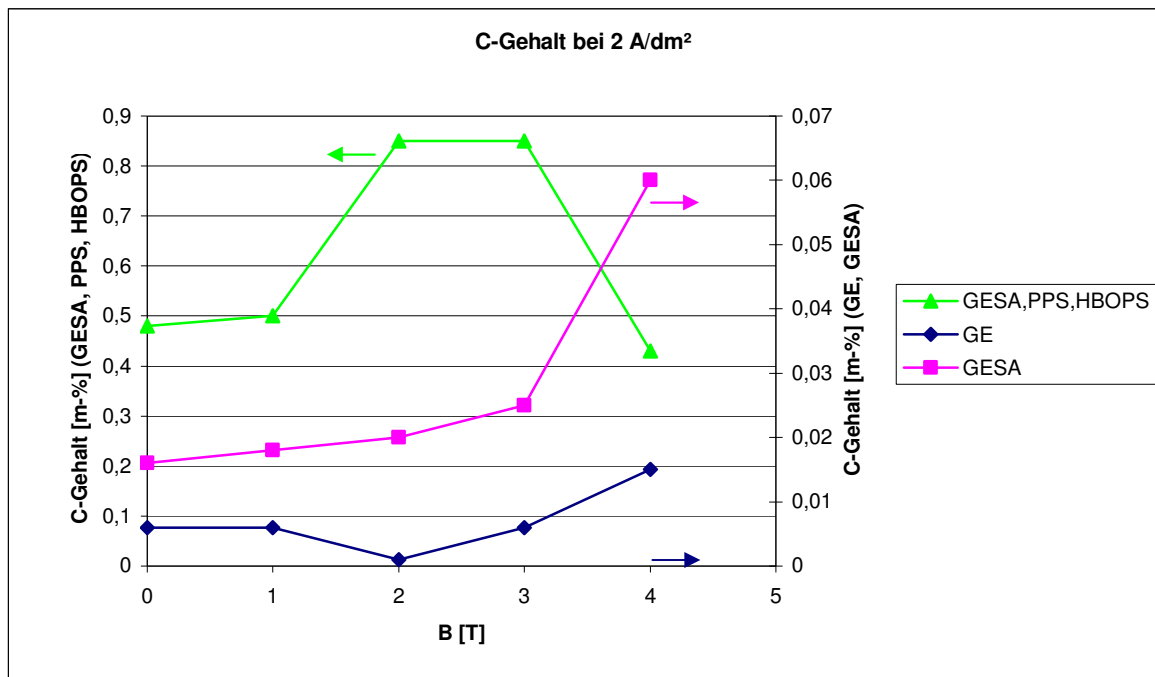


- „GESA“-Elektrolyt mit Melpers,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bei  $6 \text{ A/dm}^2$



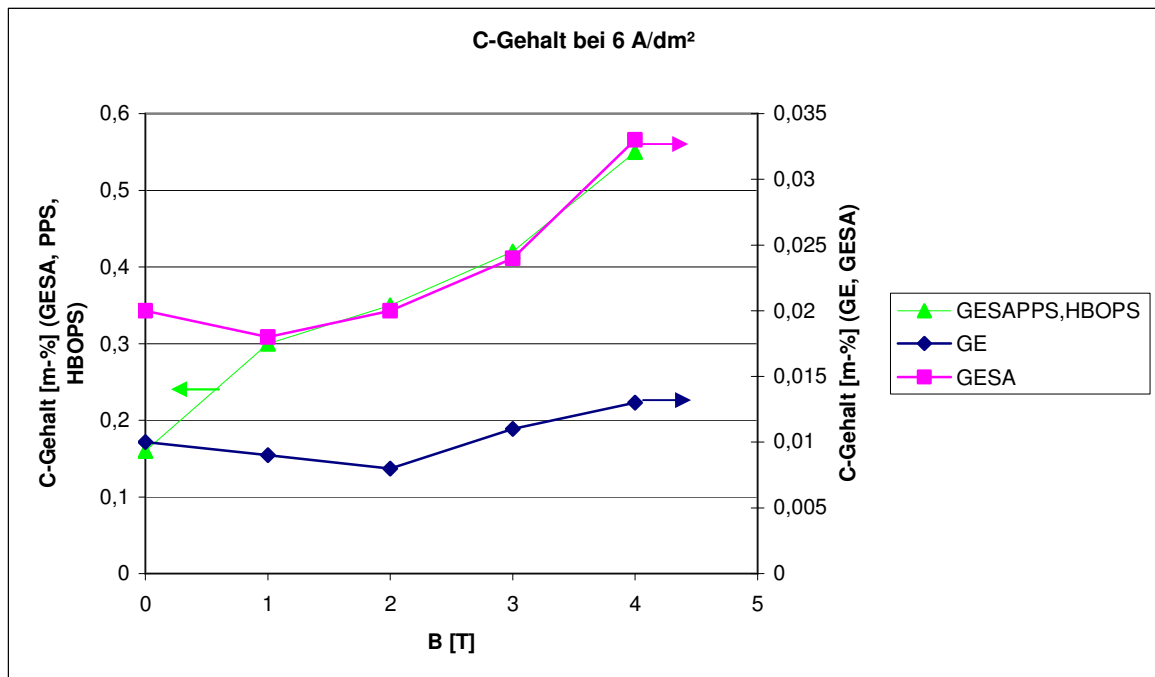
## 5. C-Gehalte der Nickelschichten

- C-Gehalt der Nickelschichten bei  $2 \text{ A/dm}^2$



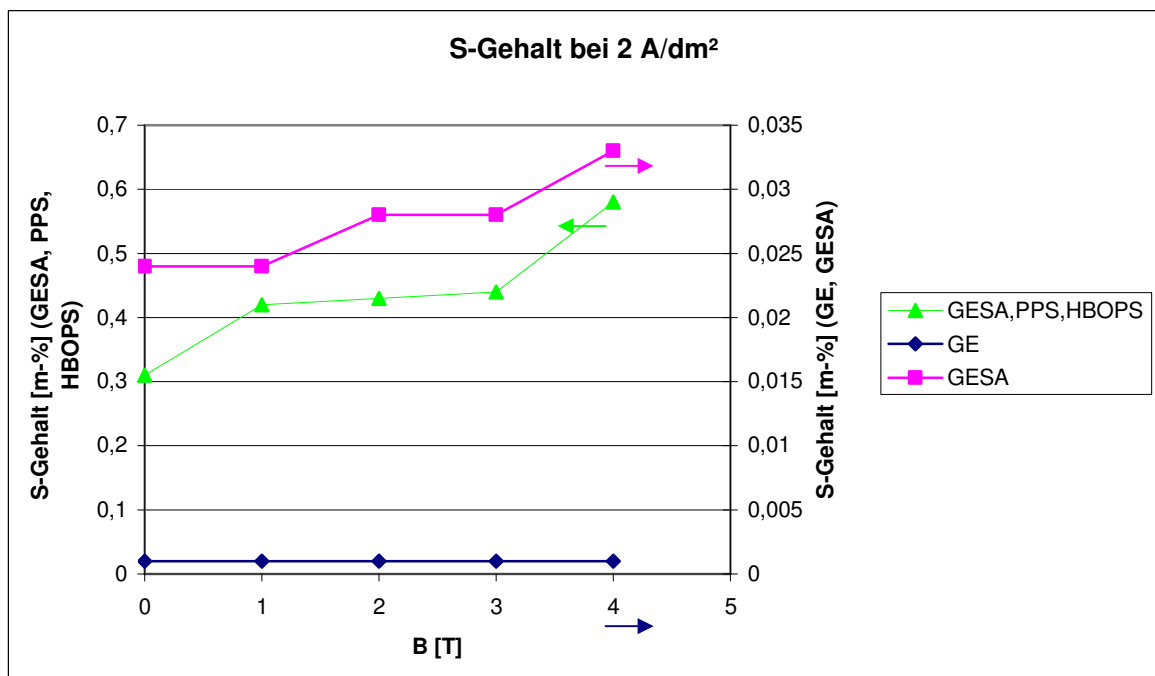


- C-Gehalte der Nickelschichten bei 6 A/dm<sup>2</sup>

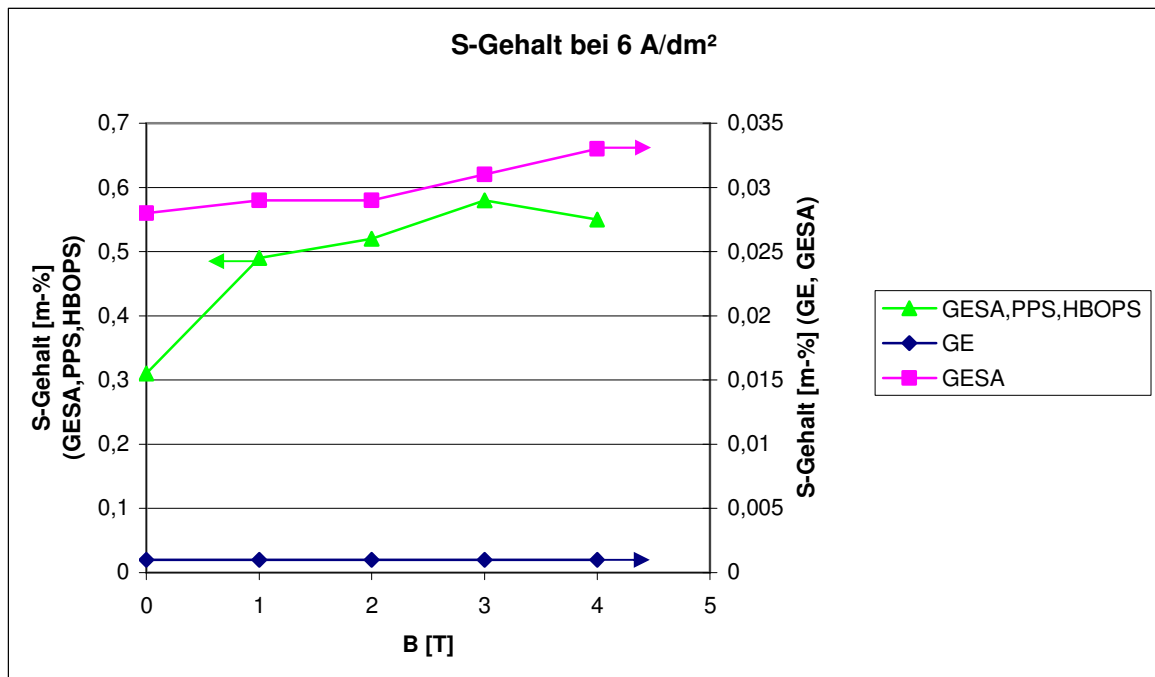


## 6. S-Gehalte der Nickelschichten

- S-Gehalte der Nickelschichten bei 2 A/dm<sup>2</sup>

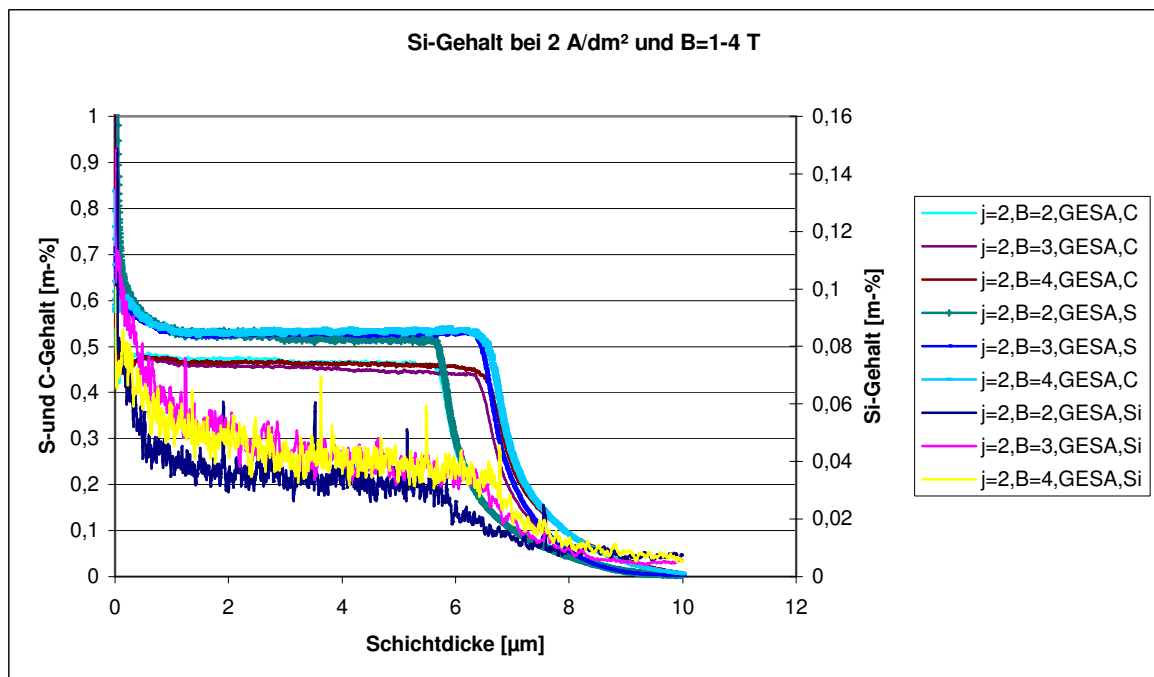


- S-Gehalte der Nickelschichten bei 6 A/dm<sup>2</sup>

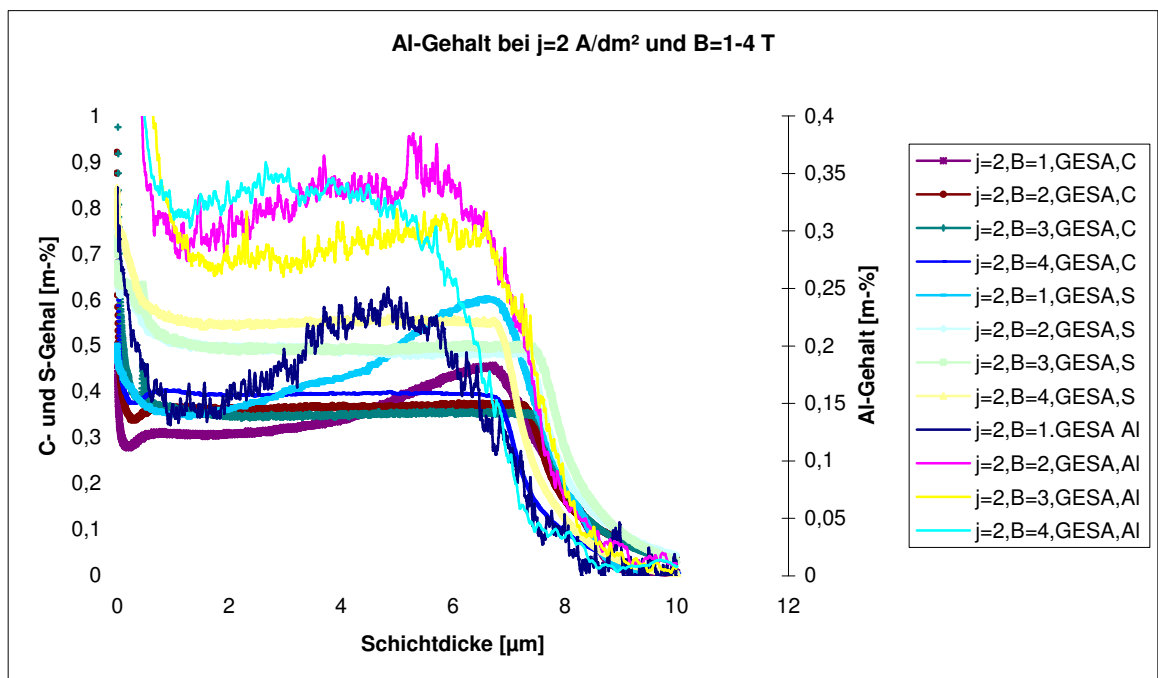
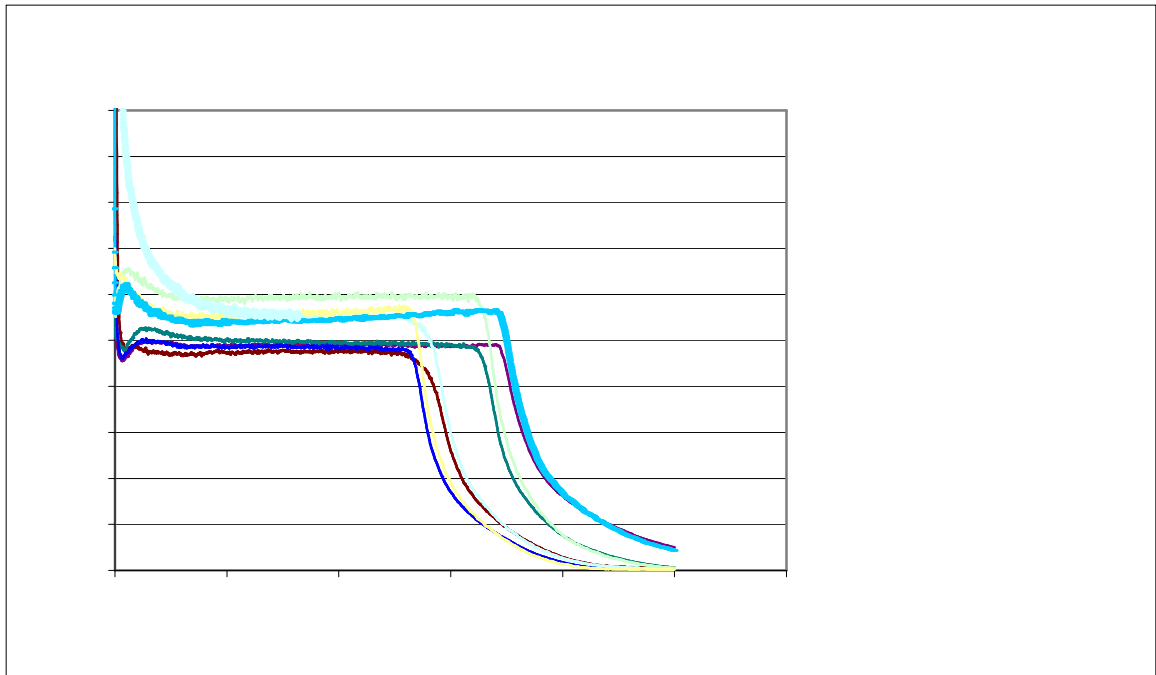


## 7. S-,C-und Partikelgehalt der Nickeldispersionsschichten

- S-,C-und Si-Gehalt der Nickeldispersionsschicht bei 2 A/dm<sup>2</sup>



- S-, C- und Si-Gehalt der Nickeldispersionsschicht bei 4 A/dm<sup>2</sup>



- S-,C- und Al-Gehalt der Nickeldispersionsschicht bei 4 A/dm<sup>2</sup>

